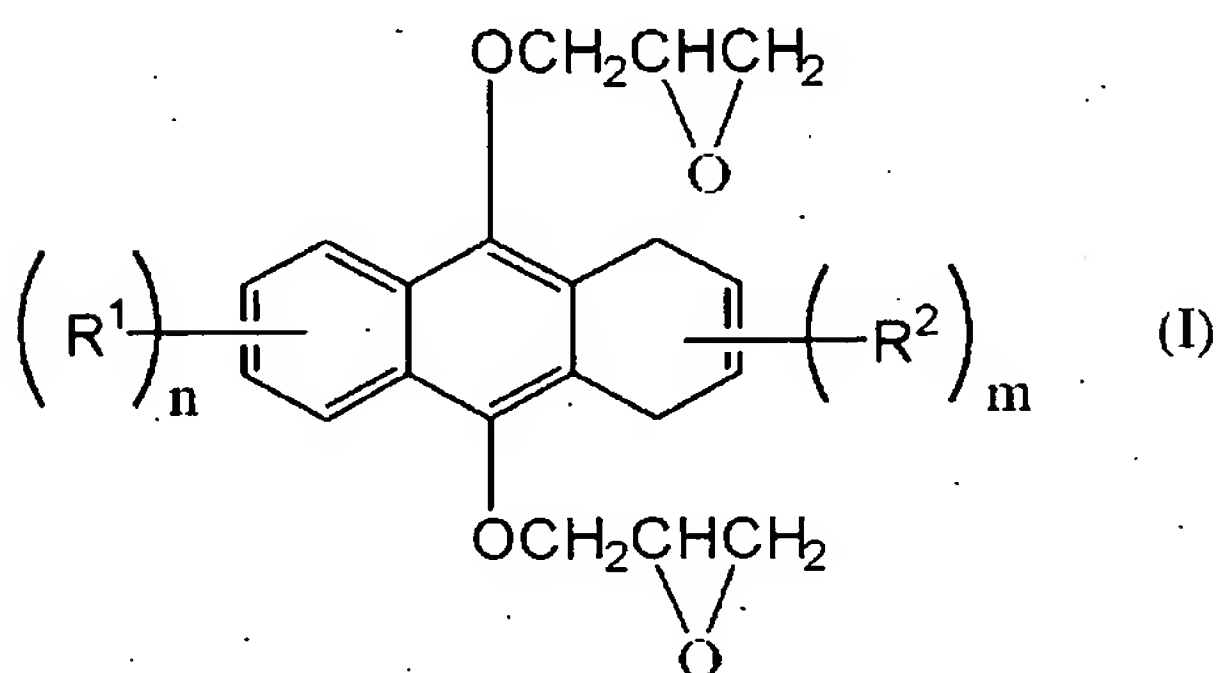




(57) 要約:

本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料は(A)エポキシ樹脂、(B)硬化剤を含有し、(A)エポキシ樹脂が下記一般式(I)で示される化合物を含有する。これにより、難燃性、成形性、耐フロー性、耐湿性及び高温放置特性等の信頼性に優れ、VLSIの封止用に好適な封止用エポキシ樹脂成形材料、及びこの成形材料で封止した素子を備えた電子部品装置を提供する。

(化1)



(一般式(I)中のR¹は、置換又は非置換の炭素数1～12の炭化水素基及び置換又は非置換の炭素数1～12のアルコキシ基から選ばれ、全てが同一でも異なってもよい。nは0～4の整数を示す。またR²は、置換又は非置換の炭素数1～12の炭化水素基及び置換又は非置換の炭素数1～12のアルコキシ基から選ばれ、全てが同一でも異なってもよい。mは0～6の整数を示す。)

明 細 書

封止用エポキシ樹脂成形材料及び電子部品装置

技術分野

- [0001] 本発明は、封止用エポキシ樹脂成形材料及びこの成形材料で封止した素子を備えた電子部品装置に関する。

背景技術

- [0002] 従来から、トランジスタ、IC等の電子部品装置の素子封止の分野では生産性、コスト等の面から樹脂封止が主流となり、エポキシ樹脂成形材料が広く用いられている。この理由としては、エポキシ樹脂が電気特性、耐湿性、耐熱性、機械特性、インサート品との接着性などの諸特性にバランスがとれているためである。これらの封止用エポキシ樹脂成形材料の難燃化は主にテトラブロモビスフェノールAのジグリシジルエーテル等のブROM化樹脂と酸化アンチモンの組合せにより行われている。
- [0003] 近年、環境保護の観点からダイオキシン問題に端を発し、デカブROMをはじめとするハロゲン化樹脂やアンチモン化合物に量規制の動きがあり、封止用エポキシ樹脂成形材料についてもノンハロゲン化(ノンブROM化)及びノンアンチモン化の要求が出てきている。また、プラスチック封止ICの高温放置特性にブROM化合物が悪影響を及ぼすことが知られており、この観点からもブROM化樹脂量の低減が望まれている。
- [0004] そこで、ブROM化樹脂や酸化アンチモンを用いずに難燃化を達成する手法としては、赤リンを用いる方法(例えば特許文献1参照。)、リン酸エステル化合物を用いる方法(例えば特許文献2参照。)、ホスファゼン化合物を用いる方法(例えば特許文献3参照。)、金属水酸化物を用いる方法(例えば特許文献4参照。)、金属水酸化物と金属酸化物を併用する方法(例えば特許文献5参照。)、フェロセン等のシクロペンタジエニル化合物(例えば特許文献6参照。)、アセチルアセトナート銅(例えば非特許文献1参照。)等の有機金属化合物を用いる方法などのハロゲン、アンチモン以外の難燃剤を用いる方法、充填剤の割合を高くする方法(例えば特許文献7参照。)、また最近では、難燃性の高い樹脂を使用する方法(例えば特許文献8参照。)等が試みられている。

- [0005] 特許文献1: 日本特開平9-227765号公報
特許文献2: 日本特開平9-235449号公報
特許文献3: 日本特開平8-225714号公報
特許文献4: 日本特開平9-241483号公報
特許文献5: 日本特開平9-100337号公報
特許文献6: 日本特開平11-269349号公報
非特許文献1: 加藤寛、月刊機能材料(株式会社シーエムシー出版)、11(6)、34(1991)
特許文献7: 日本特開平7-82343号公報
特許文献8: 日本特開平11-140277号公報

発明の開示

- [0006] (発明が解決しようとする課題)

しかしながら、封止用エポキシ樹脂成形材料に赤リンを用いた場合は耐湿性の低下の問題、リン酸エステル化合物やホスファゼン化合物を用いた場合は可塑化による成形性の低下や耐湿性の低下の問題、金属水酸化物を用いた場合は流動性や金型離型性の低下の問題、金属酸化物を用いた場合や、充填剤の割合を高くした場合は流動性の低下の問題がそれぞれある。また、アセチルアセトナート銅等の有機金属化合物を用いた場合は、硬化反応を阻害し成形性が低下する問題がある。さらにはこれまで提案された難燃性の高い樹脂を使用する方法では、難燃性が電子部品装置の材料に求められるUL-94 V-0を十分に満足するものではなかった。

- [0007] 以上のようにこれらノンハロゲン、ノンアンチモン系の難燃剤、充填剤の割合を高くする方法及び難燃性の高い樹脂を使用する方法では、いずれの場合もブロム化樹脂と酸化アンチモンを併用した封止用エポキシ樹脂成形材料と同等の成形性、信頼性及び難燃性を得るに至っていない。

- [0008] 本発明はかかる状況に鑑みなされたもので、ノンハロゲンかつノンアンチモンで、成形性、耐リフロー性、耐湿性及び高温放置特性等の信頼性を低下させずに難燃性が良好な封止用エポキシ樹脂成型材料、及びこれにより封止した素子を備えた電子部品装置を提供しようとするものである。

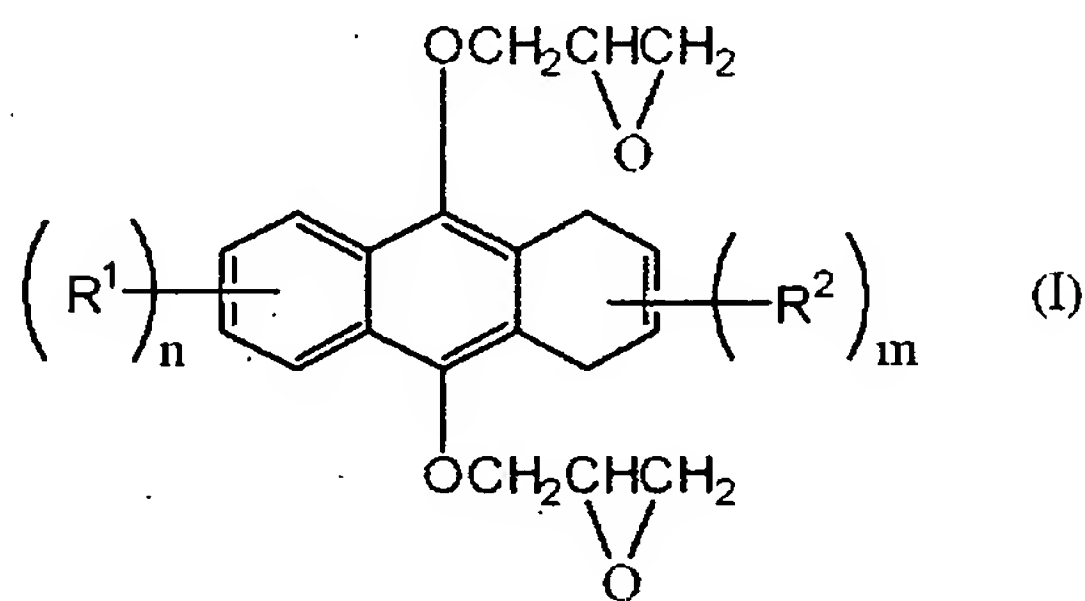
[0009] (課題を解決するための手段)

本発明者らは上記の課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、特定のエポキシ樹脂を配合した封止用エポキシ樹脂成形材料により上記の目的を達成しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] 本発明は以下の発明に関する。

(1) (A)エポキシ樹脂、(B)硬化剤を含有し、(A)エポキシ樹脂が下記一般式(I)で示される化合物を含有する封止用エポキシ樹脂成形材料。

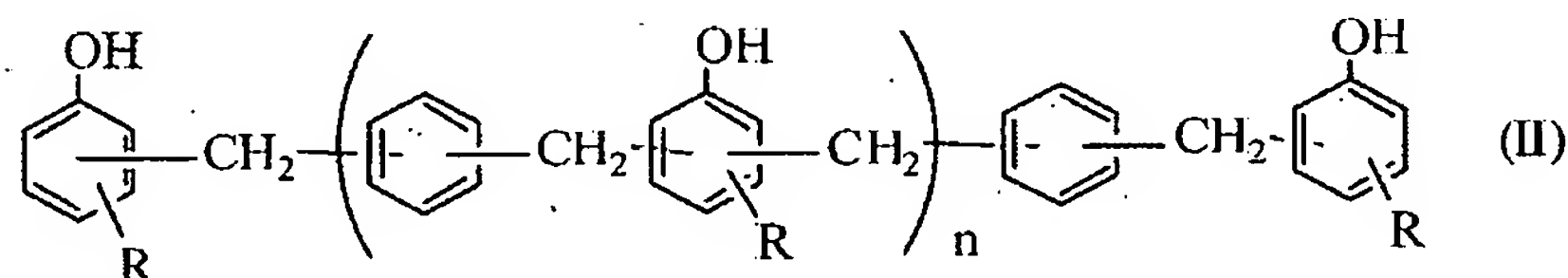
[0011] [化1]



(一般式(I)中の R^1 は、置換又は非置換の炭素数1～12の炭化水素基及び置換又は非置換の炭素数1～12のアルコキシ基から選ばれ、全てが同一でも異なってもよい。 n は0～4の整数を示す。また R^2 は、置換又は非置換の炭素数1～12の炭化水素基及び置換又は非置換の炭素数1～12のアルコキシ基から選ばれ、全てが同一でも異なってもよい。 m は0～6の整数を示す。)

(2) (B)硬化剤が下記一般式(II)で示される化合物を含有する上記(1)記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

[0012] [化2]



(ここで、 R は水素原子及び炭素数1～10の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、 n は0～10の整数を示す。)

(3)さらに(C)硬化促進剤を含有する上記(1)又は(2)いずれか記載の封止用エポ

キシ樹脂成形材料。

(4) (C) 硬化促進剤がトリフェニルホスフィンである上記(3)記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

(5) (C) 硬化促進剤が第三ホスフィン化合物とキノン化合物との付加物である上記(3)記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

(6) さらに(D) 無機充填剤を含有する上記(1)～(5)いずれか記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

(7) (D) 無機充填剤の含有量が封止用エポキシ樹脂成形材料に対して60～95質量%である上記(6)記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

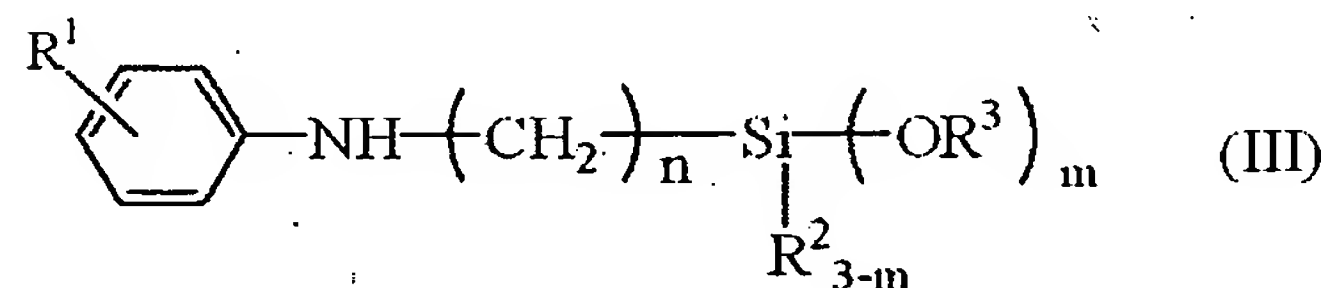
(8) (D) 無機充填剤の含有量が封止用エポキシ樹脂成形材料に対して70～90質量%である上記(6)又は(7)いずれか記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

(9) さらに(E) カップリング剤を含有する上記(1)～(8)いずれか記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

(10) (E) カップリング剤が2級アミノ基を有するシランカップリング剤を含有する上記(9)記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

(11) 2級アミノ基を有するシランカップリング剤が下記一般式(III)で示される化合物を含有する上記(10)記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

[0013] [化3]



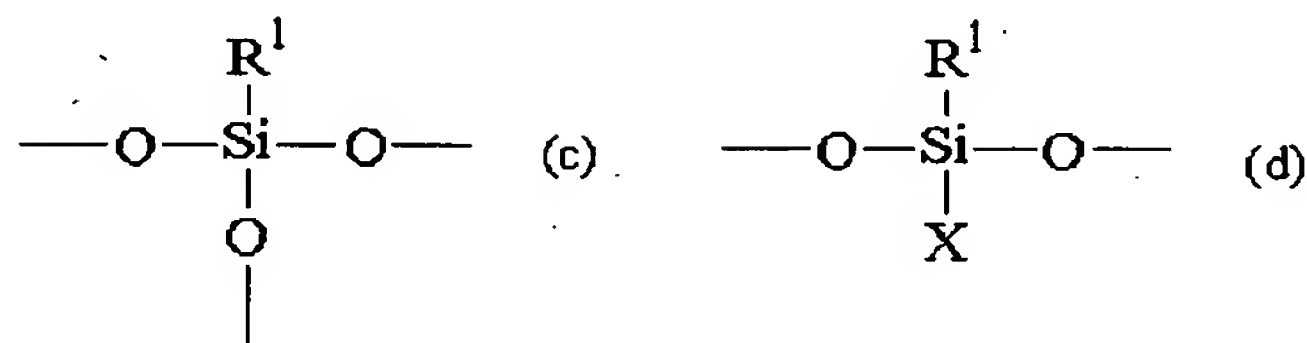
(ここで、 R^1 は水素原子、炭素数1～6のアルキル基及び炭素数1～2のアルコキシ基から選ばれ、 R^2 は炭素数1～6のアルキル基及びフェニル基から選ばれ、 R^3 はメチル基又はエチル基を示し、 n は1～6の整数を示し、 m は1～3の整数を示す。)

(12) (A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤を予め熔融混合する上記(1)～(11)いずれか記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

(13) さらに(F) 下記の結合(c)及び(d)を有し、末端が R^1 、水酸基及びアルコキシ基から選ばれた官能基であり、エポキシ当量が500～4000であるケイ素含有重合物を

含有する上記(1)～(12)いずれか記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

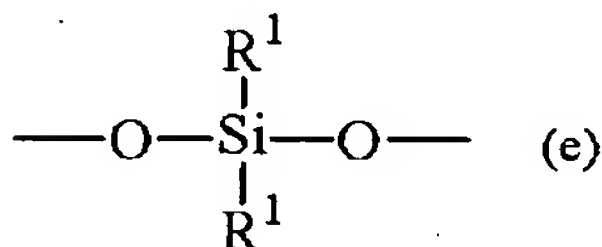
[0014] [化4]



(ここで、R¹は炭素数1～12の置換または非置換の1価の炭化水素基から選ばれ、ケイ素含有重合物中の全R¹はすべてが同一でも異なってもよい。Xはエポキシ基を含む1価の有機基を示す。)

(14) (F) ケイ素含有重合物がさらに結合(e)を有する上記(13)記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

[0015] [化5]



(ここで、R¹は炭素数1～12の置換または非置換の1価の炭化水素基から選ばれ、ケイ素含有重合物中の全R¹はすべてが同一でも異なってもよい。)

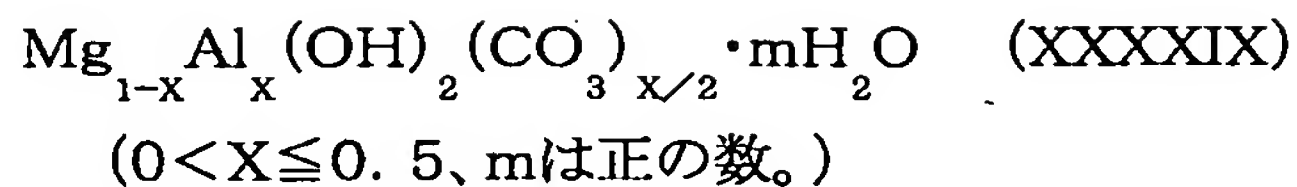
(15) (F) ケイ素含有重合物の軟化点が40℃以上120℃以下である上記(13)又は(14)記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

(16) (F) ケイ素含有重合物中のR¹が置換または非置換のフェニル基及びメチル基の少なくともいずれか一方である上記(13)～(15)のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

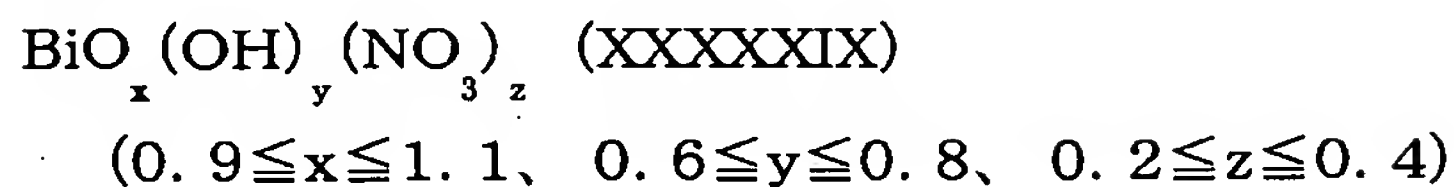
(17) (F) ケイ素含有重合物中の全R¹における炭素数1～12の置換または非置換のフェニル基の割合が60モル%～100モル%である上記(13)～(16)のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

(18) さらに下記組成式(XXXXIX)で表される化合物(G)及び(XXXXIX)で表される化合物(H)の少なくともいずれかを含有する上記(1)～(17)のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

(化6)



(化7)



(19) 上記(1)～(18)のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料で封止された素子を備えた電子部品装置。

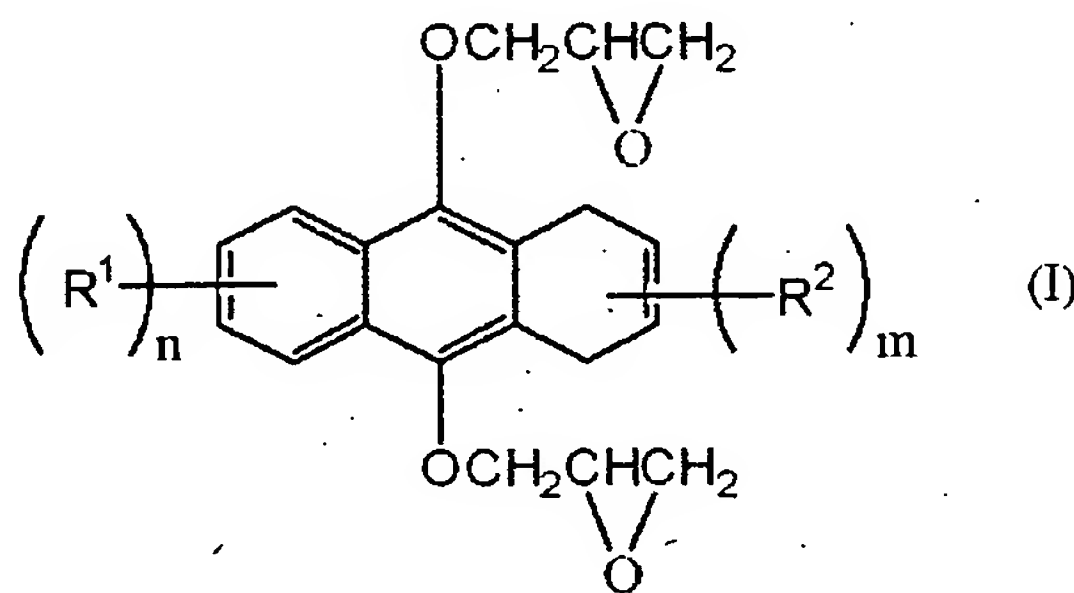
[0016] (発明の効果)

本発明による封止用エポキシ樹脂成形材料は難燃性が良好な電子部品装置等の製品を得ることができ、その工業的価値は大である。

発明を実施するための最良の形態

[0017] 本発明において用いられる(A)エポキシ樹脂は、下記一般式(I)で示される化合物を含有することを特徴とする。

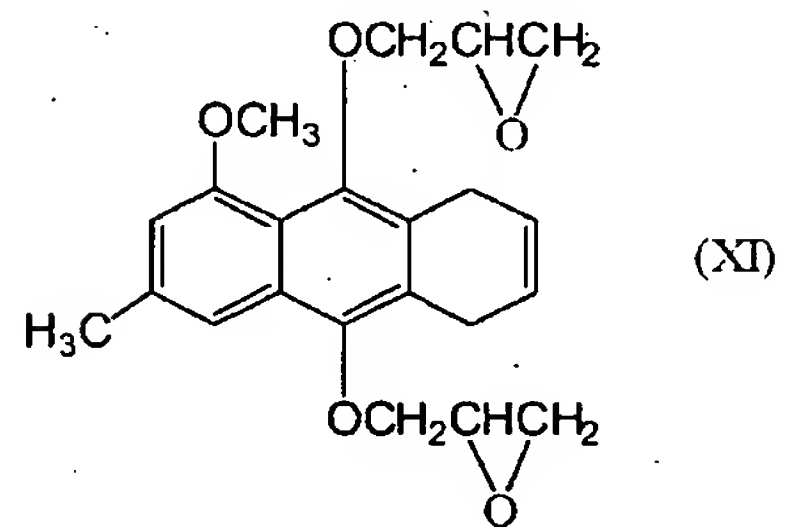
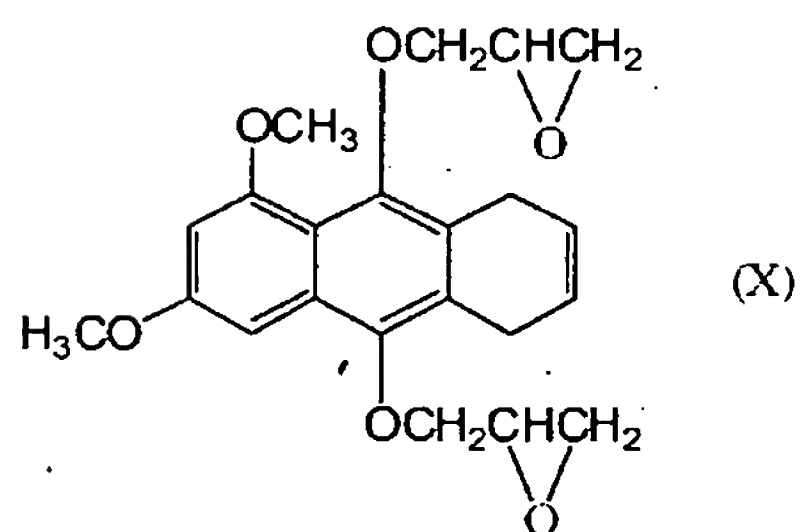
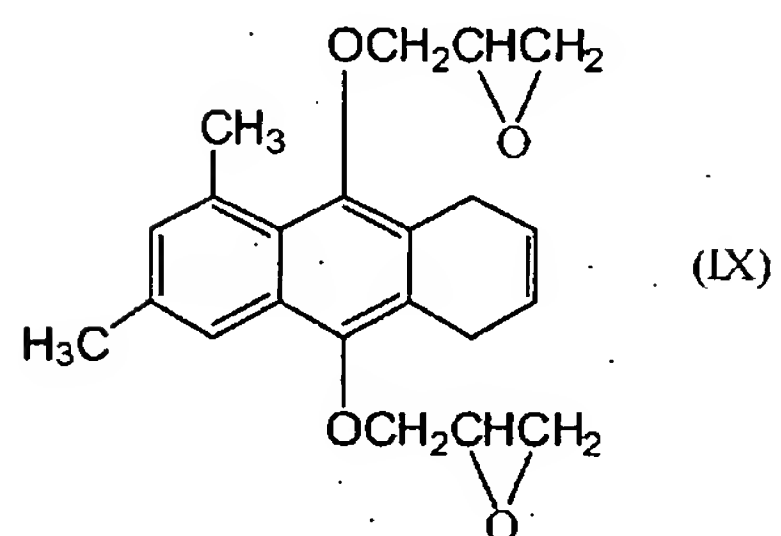
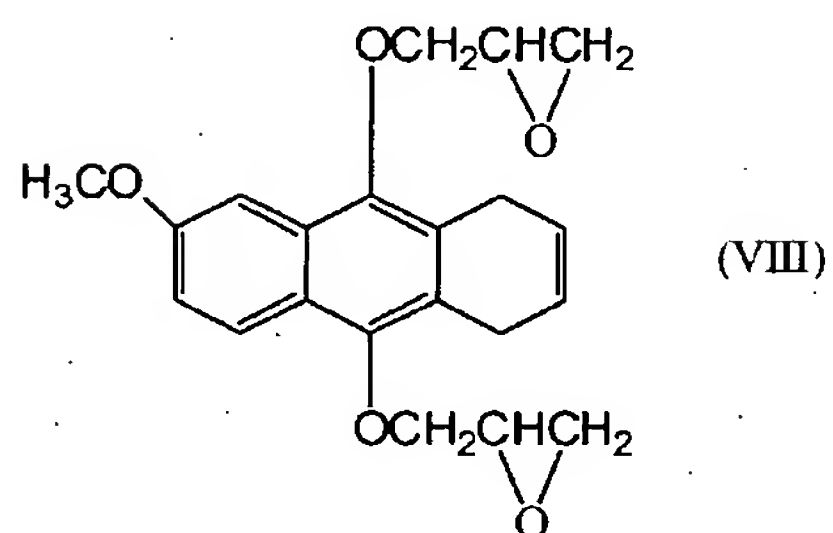
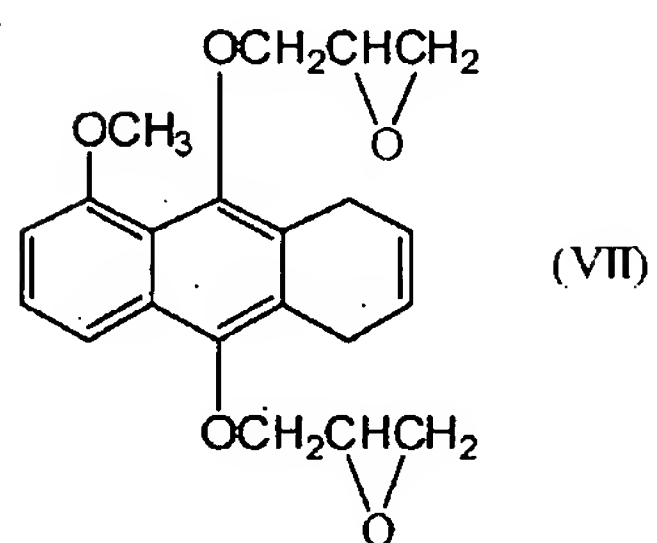
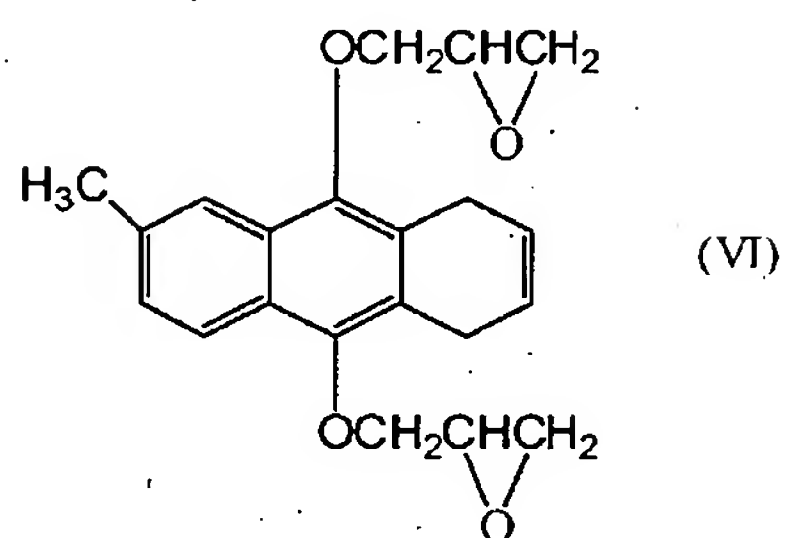
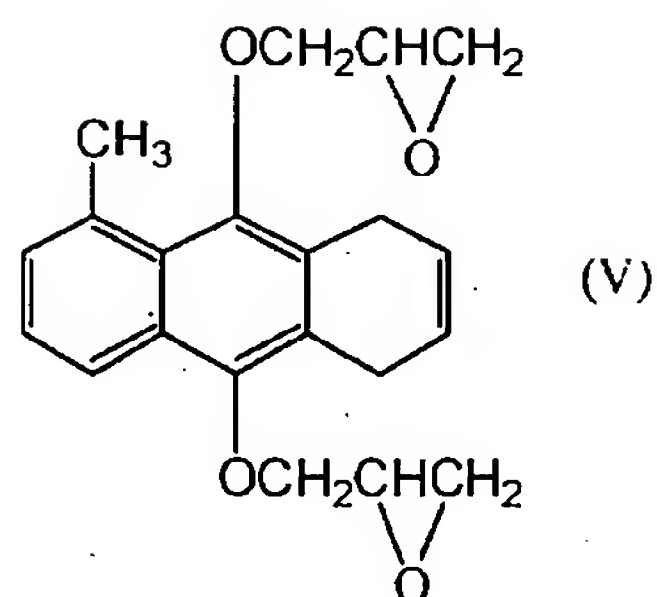
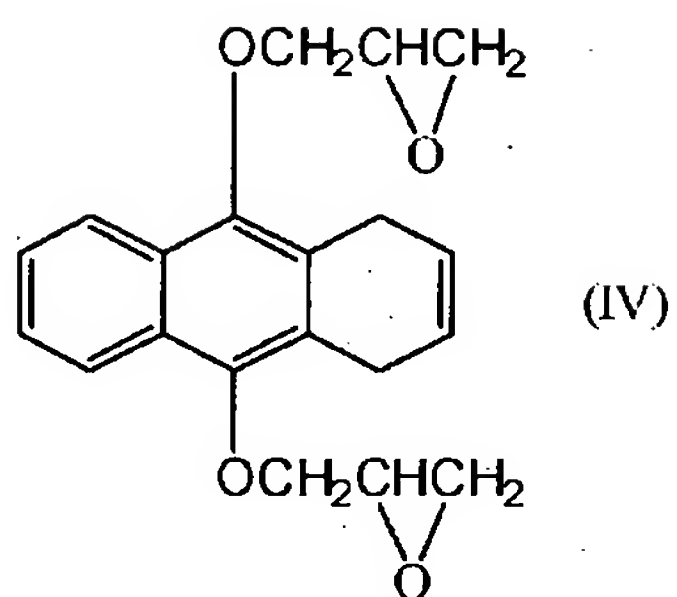
[0018] [化8]



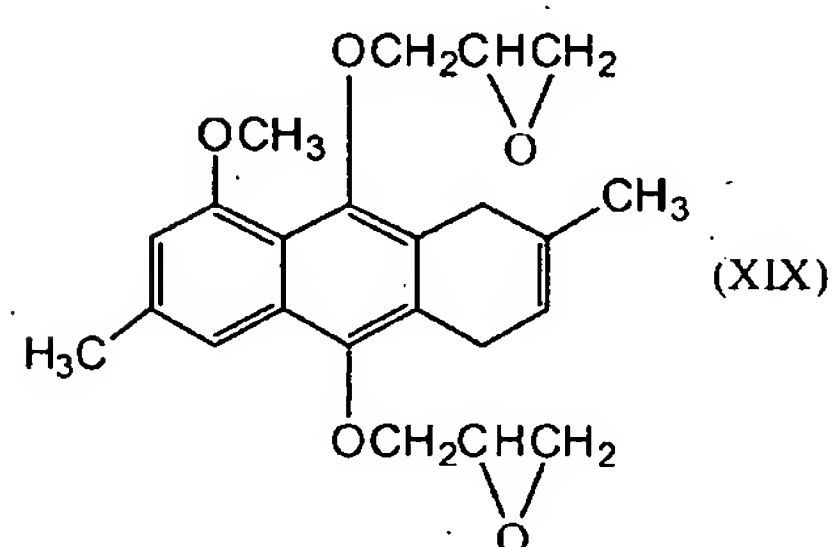
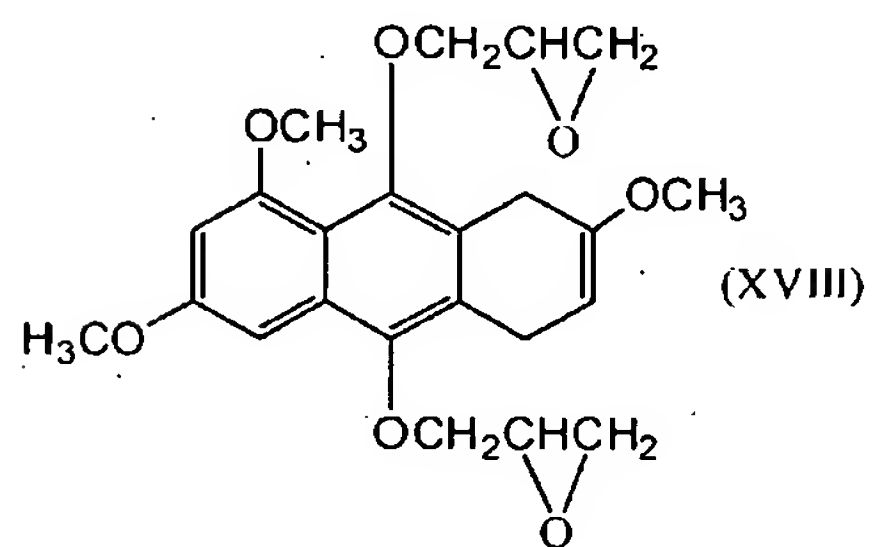
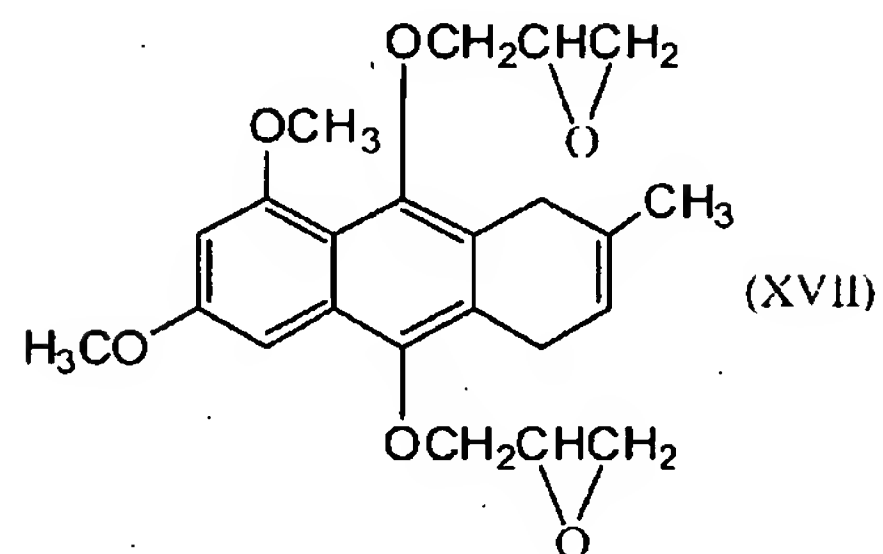
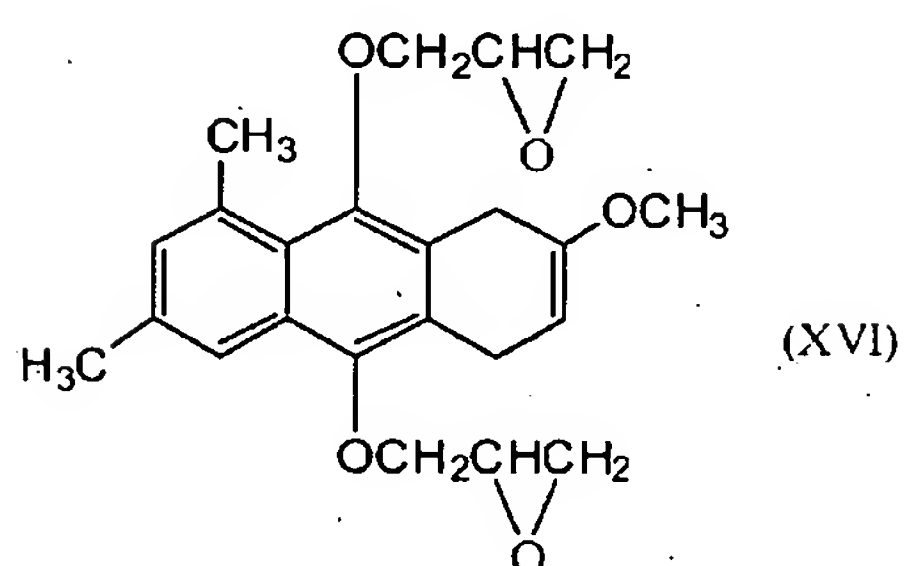
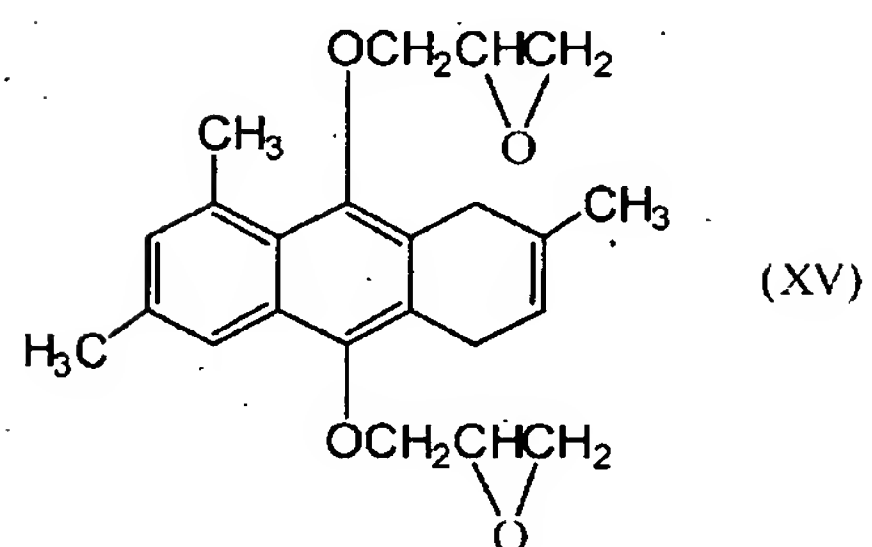
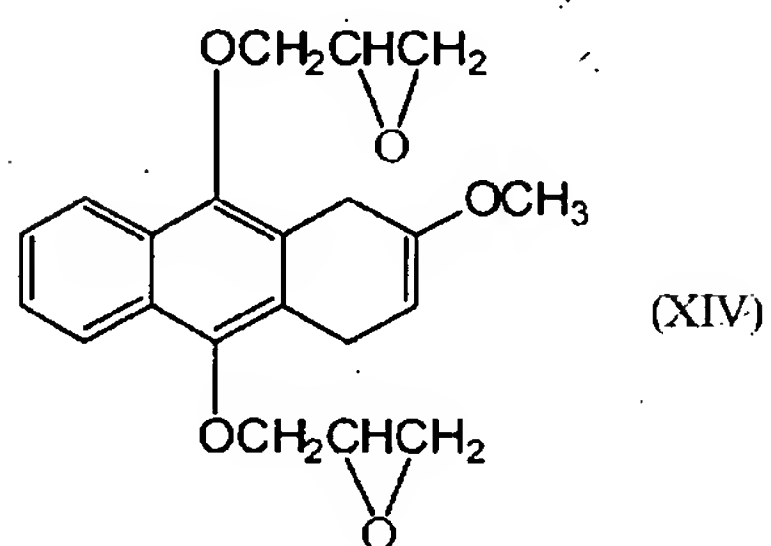
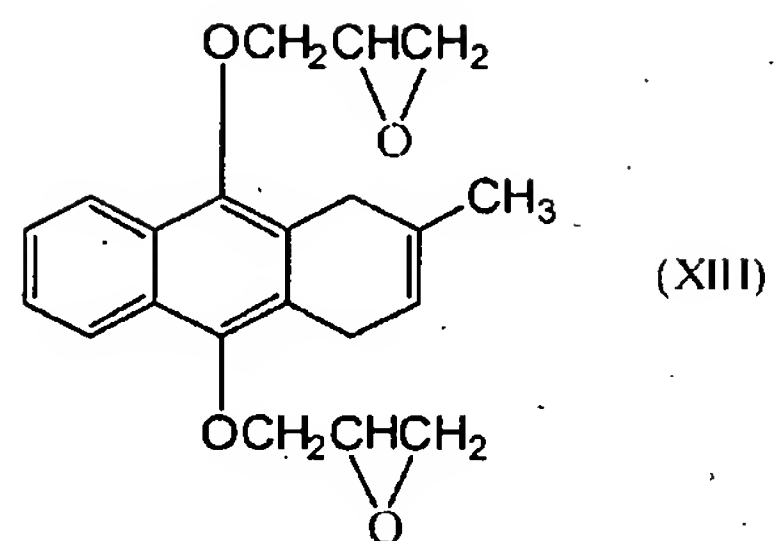
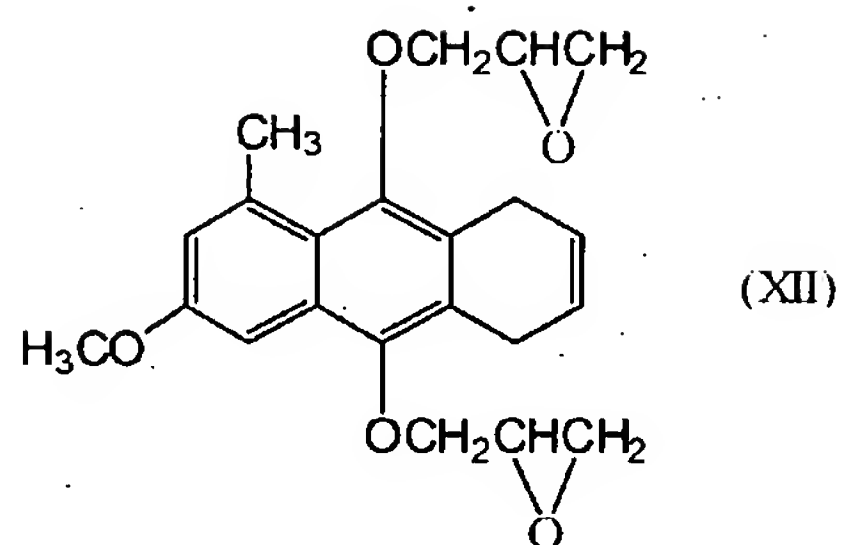
(一般式(I)中の R^1 は、置換又は非置換の炭素数1～12の炭化水素基及び置換又は非置換の炭素数1～12のアルコキシ基から選ばれ、全てが同一でも異なってもよい。 n は0～4の整数を示す。また R^2 は、置換又は非置換の炭素数1～12の炭化水素基及び置換又は非置換の炭素数1～12のアルコキシ基から選ばれ、全てが同一でも異なってもよい。 m は0～6の整数を示す。)

[0019] 上記一般式(I)で示されるエポキシ樹脂としては、たとえば下記一般式(IV)～(XXII)で示されるエポキシ樹脂等が挙げられる。

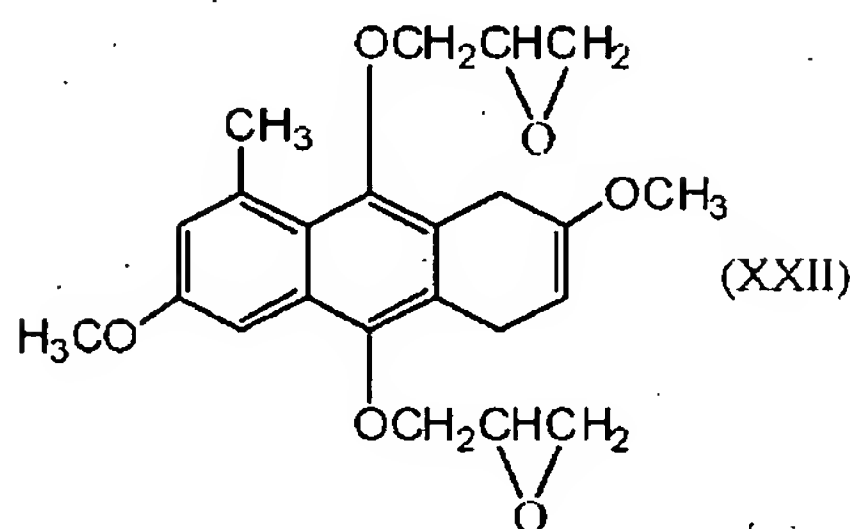
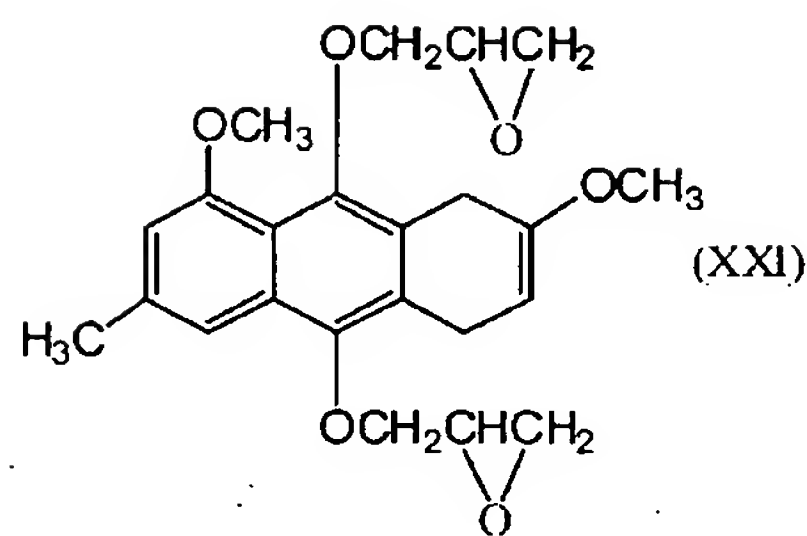
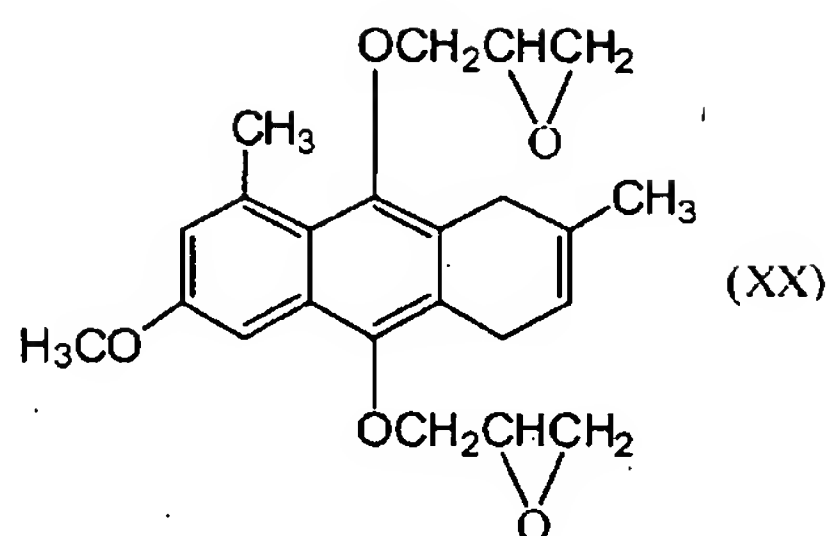
[0020] [化9]



[0021] [化10]



[0022] [化11]



[0023] なかでも、難燃性、成形性の観点からは上記一般式(IV)で示されるエポキシ樹脂が好ましい。このような化合物としてはYL-7172(ジャパンエポキシレジン社製商品名)等が入手可能である。

[0024] 上記一般式(I)で示されるエポキシ樹脂の配合量は、その性能を発揮するためにエポキシ樹脂全量に対して30質量%以上とすることが好ましく、50質量%以上がより好ましく、60質量%以上とすることがさらに好ましい。

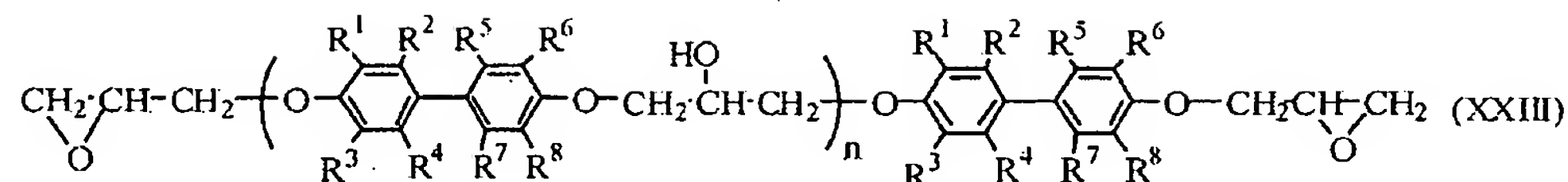
[0025] 本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には、さらに従来公知のエポキシ樹脂を必要に応じて併用することができる。併用可能なエポキシ樹脂としては、たとえば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン骨格を有するエポキシ樹脂をはじめとするフェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF等のフェノール類及び／又は α -ナフトール、 β -ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール類とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド等のアルデヒド基を有する化合物とを酸性触媒下で縮合又は共縮

合させて得られるノボラック樹脂をエポキシ化したもの;ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、アルキル置換又は非置換のビスフェノール等のジグリシジルエーテル;スチルベン型エポキシ樹脂;ハイドロキノン型エポキシ樹脂;フタル酸、ダイマー酸等の多塩基酸とエピクロルヒドリンの反応により得られるグリシジルエステル型エポキシ樹脂;ジアミノジフェニルメタン、イソシアヌル酸等のポリアミンとエピクロルヒドリンの反応により得られるグリシジルアミン型エポキシ樹脂;ジシクロペンタジエンとフェノール類の共縮合樹脂のエポキシ化物;ナフタレン環を有するエポキシ樹脂;キシリレン骨格、ビフェニレン骨格を含有するフェノール・アラルキル樹脂、ナフトール・アラルキル樹脂等のアラルキル型フェノール樹脂のエポキシ化物;トリメチロールプロパン型エポキシ樹脂;テルペン変性エポキシ樹脂;オレフィン結合を過酢酸等の過酸で酸化して得られる線状脂肪族エポキシ樹脂;脂環族エポキシ樹脂;硫黄原子含有エポキシ樹脂などが挙げられ、これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ併用して用いてもよい。

[0026] なかでも、流動性及び耐リフロー性の観点からはビフェニル型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂及び硫黄原子含有エポキシ樹脂が好ましく、硬化性の観点からはノボラック型エポキシ樹脂が好ましく、低吸湿性の観点からはジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂が好ましく、耐熱性及び低反り性の観点からはナフタレン型エポキシ樹脂及びトリフェニルメタン型エポキシ樹脂が好ましく、難燃性の観点からはビフェニレン型エポキシ樹脂及びナフトール・アラルキル型エポキシ樹脂が好ましい。これらのエポキシ樹脂の少なくとも1種を含有して併用していることが好ましい。

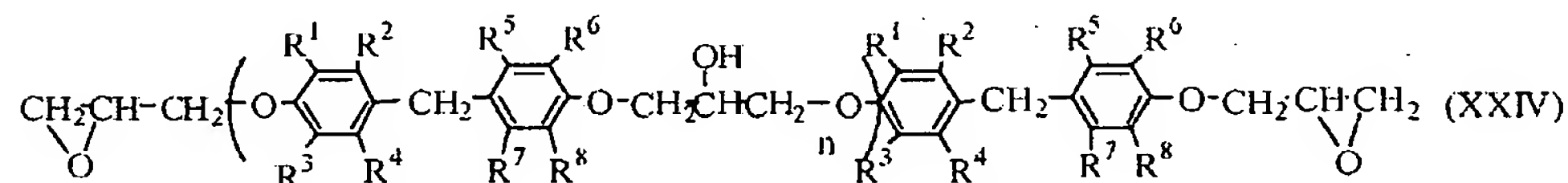
[0027] ビフェニル型エポキシ樹脂としてはたとえば下記一般式(XXIII)で示されるエポキシ樹脂等が挙げられ、ビスフェノールF型エポキシ樹脂としてはたとえば下記一般式(XXIV)で示されるエポキシ樹脂等が挙げられ、スチルベン型エポキシ樹脂としてはたとえば下記一般式(XXV)で示されるエポキシ樹脂等が挙げられ、硫黄原子含有エポキシ樹脂としてはたとえば下記一般式(XXVI)で示されるエポキシ樹脂等が挙げられる。

[0028] [化12]



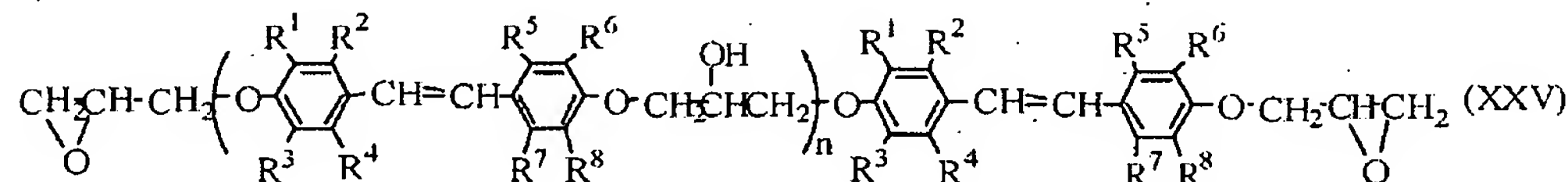
(ここで、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は水素原子及び炭素数1～10の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、全てが同一でも異なってもよい。 n は0～3の整数を示す。)

[0029] [化13]



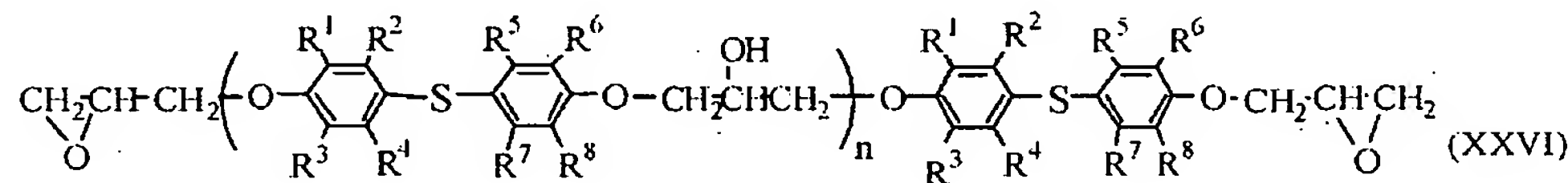
(ここで、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシル基、炭素数6～10のアリール基、及び炭素数6～10のアラルキル基から選ばれ、全てが同一でも異なってもよい。 n は0～3の整数を示す。)

[0030] [化14]



(ここで、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は水素原子及び炭素数1～5の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、全てが同一でも異なってもよい。 n は0～10の整数を示す。)

[0031] [化15]



(ここで、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は水素原子、置換又は非置換の炭素数1～10のアルキル基及び置換又は非置換の炭素数1～10のアルコキシ基から選ばれ、全てが同一でも異なってもよい。 n は0～3の整数を示す。)

[0032] 上記一般式(XXIII)で示されるビフェニル型エポキシ樹脂としては、たとえば、4, 4'-ビス(2, 3-エポキシプロポキシ)ビフェニル又は4, 4'-ビス(2, 3-エポキシプロポキシ)-3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニルを主成分とするエポキシ樹脂、エピクロロヒドリンと4, 4'-ビフェノール又は4, 4'-(3, 3', 5, 5'-テトラメチル)ビフェノール

ルとを反応させて得られるエポキシ樹脂等が挙げられる。なかでも4, 4'-ビス(2, 3-エポキシプロポキシ)-3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニルを主成分とするエポキシ樹脂が好ましい。このような化合物としてはYX-4000(ジャパンエポキシレジン株式会社製商品名)等が市販品として入手可能である。

[0033] 上記一般式(XXIV)で示されるビスフェノールF型エポキシ樹脂としては、例えば、 R^1 、 R^3 、 R^6 及び R^8 がメチル基で、 R^2 、 R^4 、 R^5 及び R^7 が水素原子であり、 $n=0$ を主成分とするYSLV-80XY(東都化成株式会社製商品名)等が市販品として入手可能である。

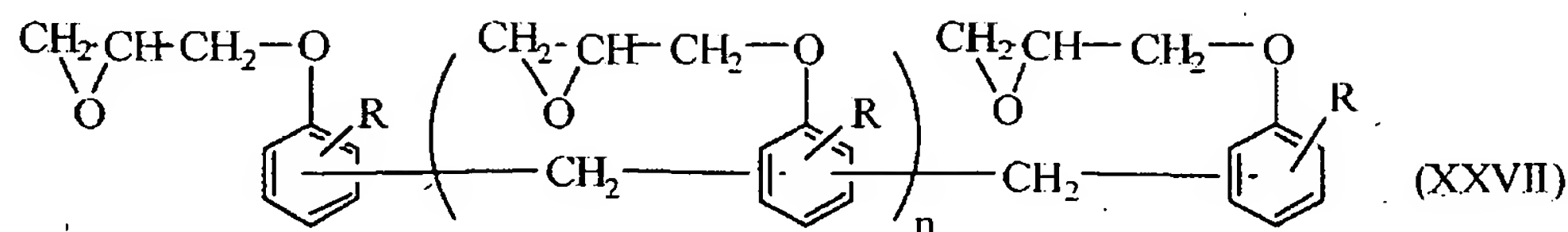
[0034] 上記一般式(XXV)で示されるスチルベン型エポキシ樹脂は、原料であるスチルベン系フェノール類とエピクロルヒドリンとを塩基性物質存在下で反応させて得ることができる。この原料であるスチルベン系フェノール類としては、たとえば3-tert-ブチル-4, 4'-ジヒドロキシ-3', 5, 5'-トリメチルスチルベン、3-tert-ブチル-4, 4'-ジヒドロキシ-3', 5', 6-トリメチルスチルベン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルスチルベン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジ-tert-ブチル-5, 5'-ジメチルスチルベン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジ-tert-ブチル-6, 6'-ジメチルスチルベン等が挙げられ、なかでも3-tert-ブチル-4, 4'-ジヒドロキシ-3', 5, 5'-トリメチルスチルベン、及び4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルスチルベンが好ましい。これらのスチルベン型フェノール類は単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0035] 上記一般式(XXVI)で示される硫黄原子含有エポキシ樹脂のなかでも、 R^2 、 R^3 、 R^6 及び R^7 が水素原子で、 R^1 、 R^4 、 R^5 及び R^8 がアルキル基であるエポキシ樹脂が好ましく、 R^2 、 R^3 、 R^6 及び R^7 が水素原子で、 R^1 及び R^8 がtert-ブチル基で、 R^4 及び R^5 がメチル基であるエポキシ樹脂がより好ましい。このような化合物としては、YSLV-120 TE(東都化成株式会社製商品名)等が市販品として入手可能である。

[0036] これらのエポキシ樹脂はいずれか1種を単独で併用に用いても2種以上を組合わせて併用に用いてもよい。

[0037] ノボラック型エポキシ樹脂としては、たとえば下記一般式(XXVII)で示されるエポキシ樹脂等が挙げられる。

[0038] [化16]

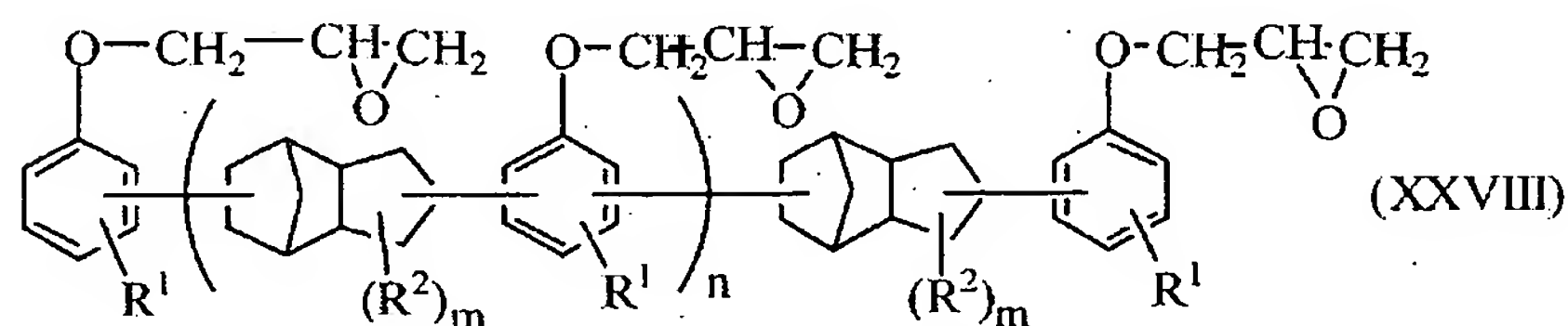


(ここで、Rは水素原子及び炭素数1～10の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、nは0～10の整数を示す。)

[0039] 上記一般式(XXVII)で示されるノボラック型エポキシ樹脂は、ノボラック型フェノール樹脂にエピクロルヒドリンを反応させることによって容易に得られる。なかでも、一般式(XXVII)中のRとしては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基等の炭素数1～10のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～10のアルコキシ基が好ましく、水素原子又はメチル基がより好ましい。nは0～3の整数が好ましい。上記一般式(XXVII)で示されるノボラック型エポキシ樹脂のなかでも、オルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。このような化合物としてはESCN-190(住友化学株式会社製商品名)等が市販品として入手可能である。

[0040] ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂としては、たとえば下記一般式(XXVIII)で示されるエポキシ樹脂等が挙げられる。

[0041] [化17]



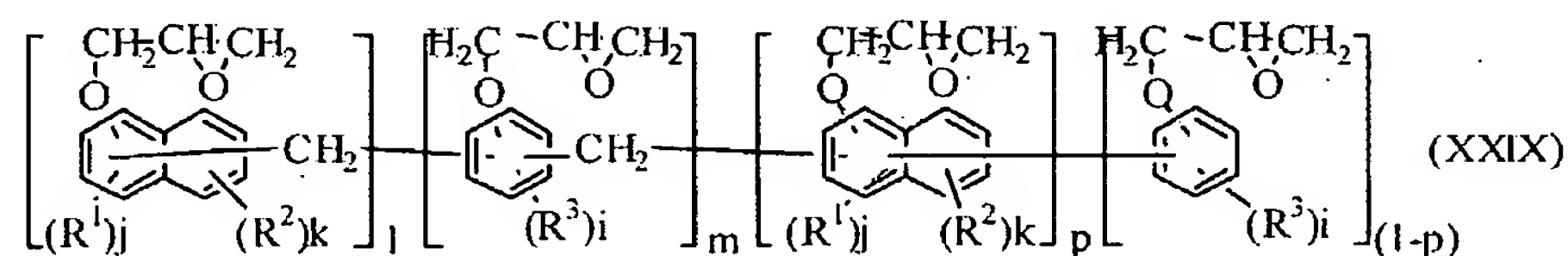
(ここで、R¹及びR²は水素原子及び炭素数1～10の置換又は非置換の一価の炭化水素基からそれぞれ独立して選ばれ、nは0～10の整数を示し、mは0～6の整数を示す。)

[0042] 上記式(XXVIII)中のR¹としては、たとえば、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基等のアルケニル基、ハロゲン化アルキル基、アミノ基置換アルキル

基、メルカプト基置換アルキル基などの炭素数1～5の置換又は非置換の一価の炭化水素基が挙げられ、なかでもメチル基、エチル基等のアルキル基及び水素原子が好ましく、メチル基及び水素原子がより好ましい。R²としては、たとえば、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基等のアルケニル基、ハロゲン化アルキル基、アミノ基置換アルキル基、メルカプト基置換アルキル基などの炭素数1～5の置換又は非置換の一価の炭化水素基が挙げられ、なかでも水素原子が好ましい。このような化合物としてはHP-7200(大日本インキ化学工業株式会社製商品名)等が市販品として入手可能である。

- [0043] ナフタレン型エポキシ樹脂としてはたとえば下記一般式(XXIX)で示されるエポキシ樹脂等が挙げられ、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂としてはたとえば下記一般式(XXX)で示されるエポキシ樹脂等が挙げられる。

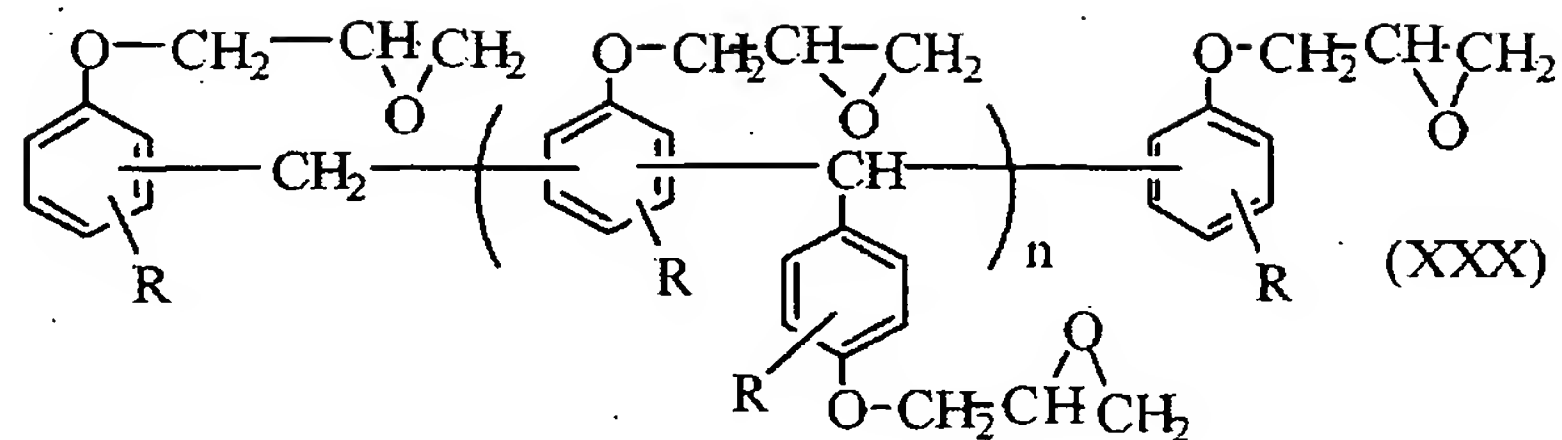
[0044] [化18]



(ここで、R¹～R³は水素原子及び置換又は非置換の炭素数1～12の一価の炭化水素基から選ばれ、それぞれ全てが同一でも異なってもよい。pは1又は0で、l、mはそれぞれ0～11の整数であって、(l+m)が1～11の整数でかつ(l+p)が1～12の整数となるよう選ばれる。iは0～3の整数、jは0～2の整数、kは0～4の整数を示す。)

- [0045] 上記一般式(XXIX)で示されるナフタレン型エポキシ樹脂としては、1個の構成単位及びm個の構成単位をランダムに含むランダム共重合体、交互に含む交互共重合体、規則的に含む共重合体、ブロック状に含むブロック共重合体が挙げられ、これらのいずれか1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。R¹、R²が水素原子で、R³がメチル基である上記化合物としては、NC-7000(日本化薬株式会社製商品名)等が市販品として入手可能である。

[0046] [化19]

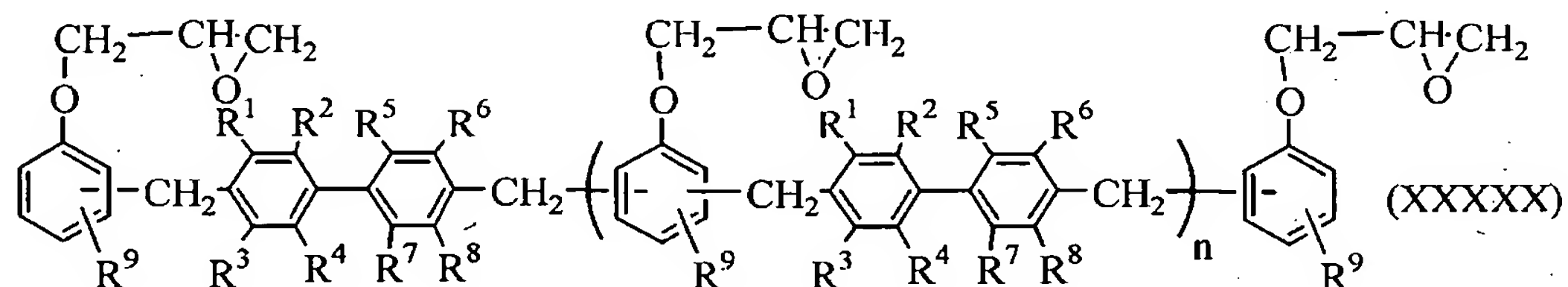


(ここで、Rは水素原子及び炭素数1～10の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、nは1～10の整数を示す。)

[0047] Rが水素原子である上記化合物としてはE-1032(ジャパンエポキシレジン株式会社製商品名)等が市販品として入手可能である。

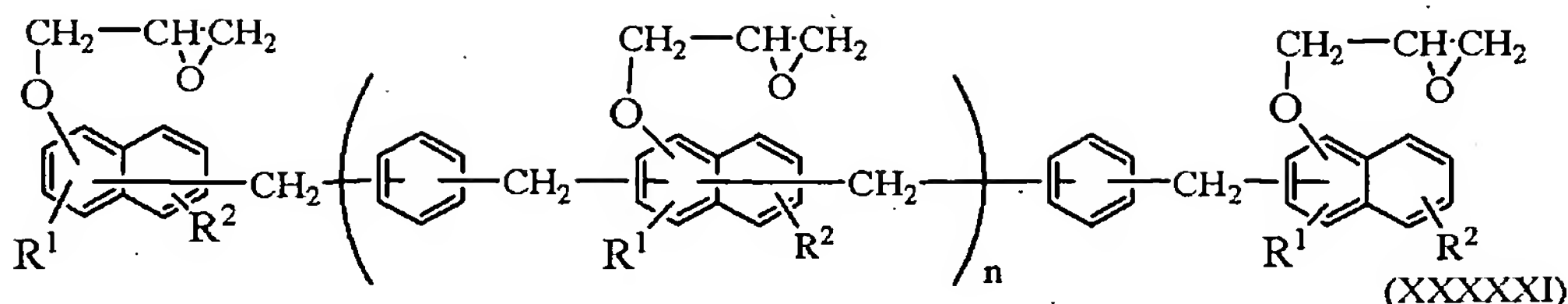
[0048] ビフェニレン型エポキシ樹脂としてはたとえば下記一般式(XXXXX)で示されるエポキシ樹脂等が挙げられ、ナフトール・アラルキル型エポキシ樹脂としてはたとえば下記一般式(XXXXXI)で示されるエポキシ樹脂等が挙げられる。

[0049] [化20]



[0050] (上記式中の $R^1 \sim R^9$ は全てが同一でも異なってもよく、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基等の炭素数1～10のアルキル基、メキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～10のアルコキシ基、フェニル基、トリル基、キシリル基等の炭素数6～10のアリール基、及び、ベンジル基、フェネチル基等の炭素数6～10のアラルキル基から選ばれ、なかでも水素原子とメチル基が好ましい。nは0～10の整数を示す。)

[0051] [化21]



(ここで、 R^1 、 R^2 は水素原子及び置換又は非置換の炭素数1～12の一価の炭化水素基から選ばれ、それぞれ全てが同一でも異なってもよい。 n は1～10の整数を示す。)

[0052] ビフェニレン型エポキシ樹脂としてはNC-3000(日本化薬株式会社製商品名)が市販品として入手可能である。またナフトール・アラルキル型エポキシ樹脂としてはE-SN-175等(東都化成株式会社製商品名)が市販品として入手可能である。

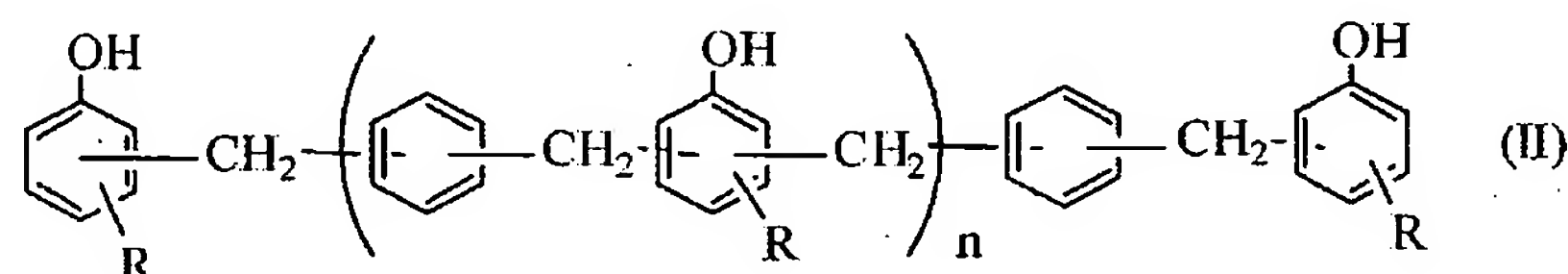
[0053] これらのエポキシ樹脂はいずれか1種を単独で用いても両者を組合わせて用いてもよい。

[0054] 本発明において用いられる(B)硬化剤は、封止用エポキシ樹脂成形材料に一般に使用されているもので特に制限はない。たとえば、フェノール、クレゾール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、フェニルフェノール、アミノフェノール等のフェノール類及び／又は α -ナフトール、 β -ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール類とホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド等のアルデヒド基を有する化合物とを酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られるノボラック型フェノール樹脂；フェノール類及び／又はナフトール類とジメトキシパラキシレン又はビス(メトキシメチル)ビフェニルから合成されるフェノール・アラルキル樹脂、ビフェニレン型フェノール・アラルキル樹脂、ナフトール・アラルキル樹脂等のアラルキル型フェノール樹脂；フェノール類及び／又はナフトール類とジシクロペンタジエンから共重合により合成される、ジシクロペンタジエン型フェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン型ナフトールノボラック樹脂等のジシクロペンタジエン型フェノール樹脂；トリフェニルメタン型フェノール樹脂；テルペン変性フェノール樹脂；パラキシリレン及び／又はメタキシリレン変性フェノール樹脂；メラミン変性フェノール樹脂；シクロペンタジエン変性フェノール樹脂；これら2種以上を共重合して得たフェノール樹脂など

が挙げられる。これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0055] なかでも、難燃性、成形性の観点からは下記一般式(II)で示されるフェノール・アラルキル樹脂であることが好ましい。

[0056] [化22]

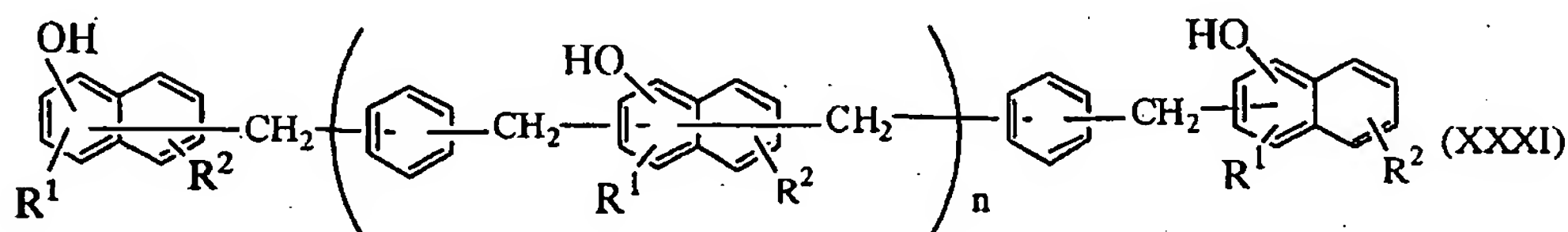


(ここで、Rは水素原子及び炭素数1～10の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、nは0～10の整数を示す。)

[0057] 一般式(II)中のRが水素原子で、nの平均値が0～8であるフェノール・アラルキル樹脂がより好ましい。具体例としては、p-キシリレン型フェノール・アラルキル樹脂、m-キシリレン型フェノール・アラルキル樹脂等が挙げられる。このような化合物としてはXLC(三井化学株式会社製商品名)等が市販品として入手可能である。これらのアラルキル型フェノール樹脂を用いる場合、その配合量は、その性能を発揮するために硬化剤全量に対して30質量%以上とすることが好ましく、50質量%以上がより好ましい。

[0058] ナフトール・アラルキル樹脂としては、たとえば下記一般式(XXXI)で示されるフェノール樹脂等が挙げられる。

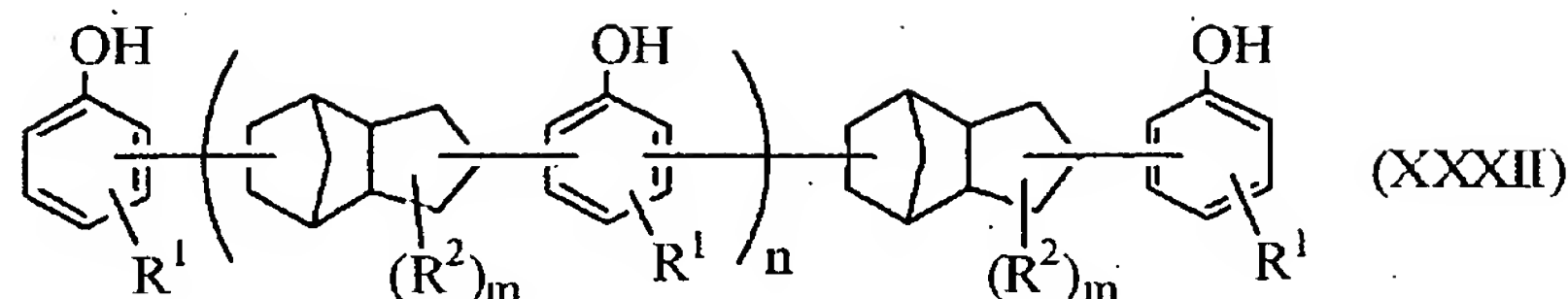
[0059] [化23]



[0060] 上記一般式(XXXI)で示されるナフトール・アラルキル樹脂としては、たとえばR¹、R²が全て水素原子である化合物等が挙げられ、このような化合物としては、SN-170(新日鐵化学株式会社製商品名)が市販品として入手可能である。

[0061] ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂としては、たとえば下記一般式(XXXII)で示されるフェノール樹脂等が挙げられる。

[0062] [化24]

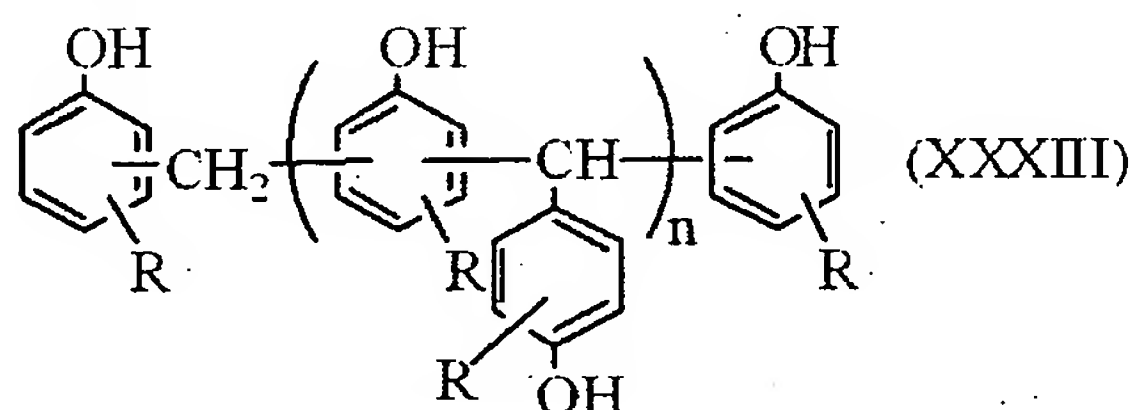


(ここで、 R^1 及び R^2 は水素原子及び炭素数1～10の置換又は非置換の一価の炭化水素基からそれぞれ独立して選ばれ、 n は0～10の整数を示し、 m は0～6の整数を示す。)

[0063] R^1 及び R^2 が水素原子である上記化合物としてはDPP(新日本石油化学株式会社製商品名)等が市販品として入手可能である。

[0064] トリフェニルメタン型フェノール樹脂としては、たとえば下記一般式(XXXIII)で示されるフェノール樹脂等が挙げられる。

[0065] [化25]



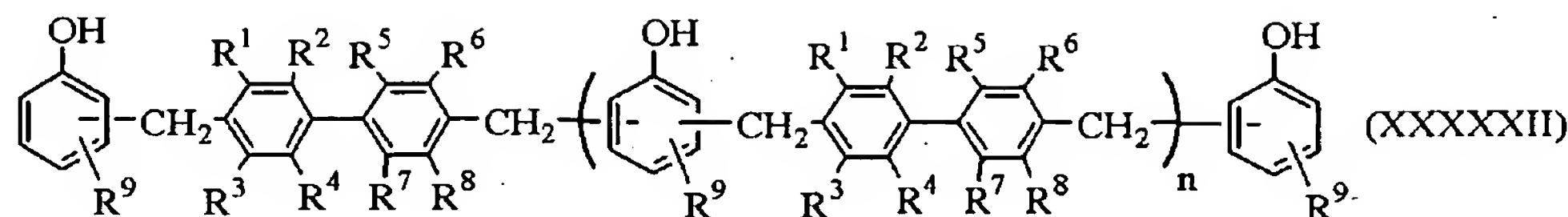
(ここで、 R は水素原子及び炭素数1～10の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、 n は1～10の整数を示す。)

[0066] R が水素原子である上記化合物としては、MEH-7500(明和化成株式会社製商品名)等が市販品として入手可能である。

[0067] ノボラック型フェノール樹脂としては、たとえばフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂等が挙げられ、なかでもフェノールノボラック樹脂が好ましい。

[0068] ビフェニレン型フェノール・アラルキル樹脂としては、たとえば下記一般式(XXXXXII)で示されるフェノール樹脂等が挙げられる。

[0069] [化26]



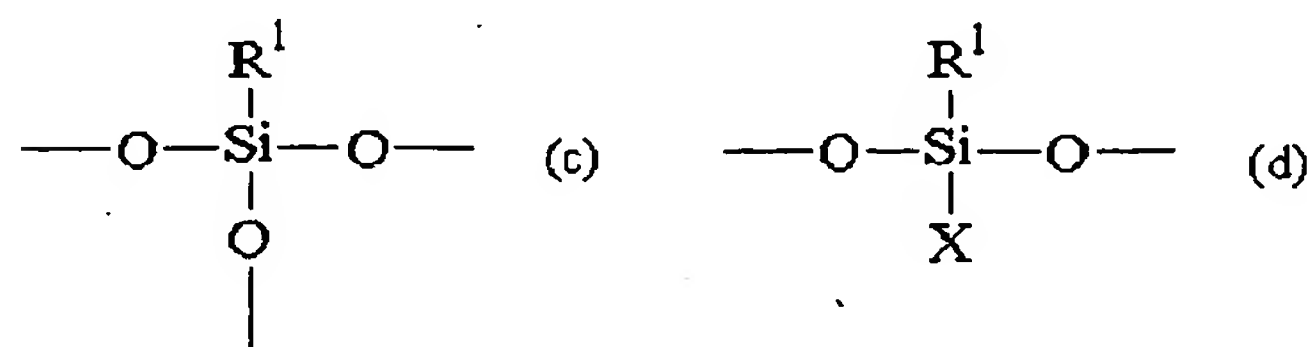
上記式(XXXXXII)中の $R^1 \sim R^9$ は全てが同一でも異なってもよく、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基等の炭素数1～10のアルキル基、メキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～10のアルコキシ基、フェニル基、トリル基、キシリル基等の炭素数6～10のアリール基、及び、ベンジル基、フェネチル基等の炭素数6～10のアラルキル基から選ばれ、なかでも水素原子とメチル基が好ましい。 n は0～10の整数を示す。

[0070] 上記一般式(XXXXXII)で示されるビフェニレン型フェノール・アラルキル樹脂としては、たとえば $R^1 \sim R^9$ が全て水素原子である化合物等が挙げられ、なかでも熔融粘度の観点から、 n が1以上の縮合体を50質量%以上含む縮合体の混合物が好ましい。このような化合物としては、MEH-7851(明和化成株式会社製商品名)が市販品として入手可能である。

[0071] 上記のフェノール・アラルキル樹脂、ナフトール・アラルキル樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂、トリフェニルメタン型フェノール樹脂、ノボラック型フェノール樹脂、ビフェニレン型フェノール・アラルキル樹脂は、いずれか1種を単独で用いても2種以上を組合わせて用いてもよい。

[0072] 本発明に用いることができる(F)ケイ素含有重合物は、下記の結合(c)及び(d)を有し、末端が R^1 、水酸基及びアルコキシ基から選ばれた官能基であり、エポキシ当量が500～4000であれば特に制限はないが、このような重合物として例えば分岐状ポリシロキサンなどが挙げられる。

[0073] [化27]



(ここで、 R^1 は炭素数1～12の置換または非置換の1価の炭化水素基から選ばれ、ケ

イ素含有重合物中の全 R^1 はすべてが同一でも異なってもよい。 X はエポキシ基を含む1価の有機基を示す。)

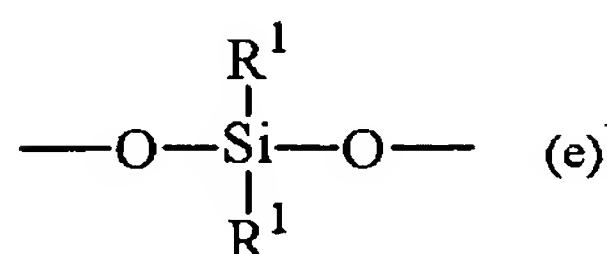
[0074] 上記一般式(c)及び(d)中の R^1 としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ビフェニル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等が挙げられ、なかでもメチル基又はフェニル基が好ましい。

[0075] また、上記一般式(c)中の X としては2, 3-エポキシプロピル基、3, 4-エポキシブチル基、4, 5-エポキシペンチル基、2-グリシドキシエチル基、3-グリシドキシプロピル基、4-グリシドキシブチル基、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、3-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロピル基等が挙げられ、中でも3-グリシドキシプロピル基が好ましい。

[0076] また、(F)ケイ素含有重合物の末端は重合物の保存安定性の点から前述の R^1 、水酸基及びアルコキシ基のいずれかであるのが好ましい。この場合のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基が挙げられる。さらに、(F)ケイ素含有重合物のエポキシ当量は、500〜4000の範囲であることが好ましく、より好ましくは1000〜2500である。500より小さいと封止用エポキシ樹脂成形材料の流動性が低下する傾向にあり、4000より大きいと硬化物表面に染み出しやすく、成形不良を起こし易い傾向にある。

[0077] (F)ケイ素含有重合物はさらに下記の結合(e)を有することが、得られる封止用エポキシ樹脂成形材料の流動性と低反り性の両立の観点から好ましい。

[0078] [化28]



(ここで、 R^1 は炭素数1〜12の置換又は非置換の1価の炭化水素基から選ばれ、ケイ素含有重合物中の全 R^1 はすべてが同一でも異なってもよい。)

- [0079] 上記一般式(e)中の R^1 としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ビフェニル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等が挙げられ、なかでもメチル基またはフェニル基が好ましい。
- [0080] このような(F)ケイ素含有重合物の軟化点は40℃～120℃に設定されることが好ましく、50℃～100℃に設定されることがより好ましい。40℃より低いと得られる封止用エポキシ樹脂成形材料の硬化物の機械強度が低下する傾向にあり、120℃より高いと封止用エポキシ樹脂成形材料中への(F)ケイ素含有重合物の分散性が低下する傾向にある。(F)ケイ素含有重合物の軟化点を調整するには、(F)ケイ素含有重合物の分子量、構成結合単位(例えば(c)～(e)含有比率等)、ケイ素原子に結合する有機基の種類を設定することで可能である。特に封止用エポキシ樹脂成形材料への(F)ケイ素含有重合物の分散性及び得られる封止用エポキシ樹脂成形材料の流動性の観点から(F)ケイ素含有重合物中のアリール基の含有量を設定して軟化点を調整することが好ましい。この場合のアリール基とは、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ビフェニル基等が挙げられ、フェニル基がより好ましい。(F)ケイ素含有重合物中のケイ素原子に結合した一価の有機基中のフェニル基の含有量を好ましくは60モル%～99モル%、より好ましくは70モル%～85モル%に設定することで、所望の軟化点を有する(F)ケイ素含有重合物を得ることができる。また、(F)ケイ素含有重合物中の全 R^1 における炭素数1～12の置換または非置換のフェニル基の割合が60モル%～100モル%であることが好ましい。
- [0081] (F)ケイ素含有重合物の重量平均分子量(M_w)は、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定し標準ポリスチレン検量線を用いて換算した値で、好ましくは1,000～30,000、より好ましくは2,000～20,000、さらに好ましくは3,000～10,000である。また、(F)ケイ素含有重合物は、ランダム共重合体であることが好ましい。
- [0082] このような(F)ケイ素含有重合物は以下に示す製造方法により得ることができ、市販

品としては東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社製商品名AY42-119として入手可能である。

- [0083] (F)ケイ素含有重合物の製造方法は、特に制限なく公知の方法で製造することができる。例えば、加水分解縮合反応により上記(c)～(e)単位を形成し得るオルガノクロシラン、オルガノアルコキシシラン、シロキサン、あるいはそれらの部分加水分解縮合物を原料及び反応生成物を溶解可能な有機溶剤と原料のすべての加水分解性基を加水分解可能な量の水との混合溶液中に混合し、加水分解縮合反応させて得ることができる。この際、封止用エポキシ樹脂成形材料中に不純物として含有される塩素量を低減させるためにオルガノアルコキシシラン及び／またはシロキサンを原料とすることが好ましい。この場合、反応を促進する触媒として、酸、塩基、有機金属化合物を添加することが好ましい。
- [0084] (A)ケイ素含有重合物の原料となるオルガノアルコキシシラン及び／またはシロキサンとしては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、フェニルビニルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、フェニルビニルジエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピル(メチル)ジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピル(メチル)ジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピル(フェニル)ジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピル(フェニル)ジエトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル(メチル)ジメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル(メチル)ジエトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル(フェニル)ジメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル(フェニル)ジエトキシシラン、およびこれらの加水分解縮合物等が挙げられる。
- [0085] (F)ケイ素含有重合物の含有量は封止用エポキシ樹脂成形材料全体の0.2質量

%〜1.5質量%が好ましく、0.3質量%〜1.3質量%がさらに好ましい。0.2質量%より少ないと(F)ケイ素含有重合物の添加効果が見られにくく、1.5質量%より多いと得られる封止用エポキシ樹脂成形材料の熱時硬度が低下する傾向にある。

[0086] 本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には難燃性を向上させる観点から、アセナフチレンを含有してもよい。アセナフチレンはアセナフテンを脱水素して得ることができるが、市販品を用いてもよい。また、アセナフチレンの重合物又はアセナフチレンと他の芳香族オレフィンとの重合物として用いることもできる。アセナフチレンの重合物又はアセナフチレンと他の芳香族オレフィンとの重合物を得る方法としては、ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合等が挙げられる。また、重合に際しては従来公知の触媒を用いることができるが、触媒を用いずに熱だけで行うこともできる。この際、重合温度は80〜160℃が好ましく、90〜150℃がより好ましい。得られるアセナフチレンの重合物又はアセナフチレンと他の芳香族オレフィンとの重合物の軟化点は、60〜150℃が好ましく、70〜130℃がより好ましい。60℃より低いと成形時の染み出しにより成形性が低下する傾向にあり、150℃より高いと樹脂との相溶性が低下する傾向にある。

[0087] アセナフチレンと共重合させる他の芳香族オレフィンとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、インデン、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ビニルナフタレン、ビニルビフェニル又はそれらのアルキル置換体等が挙げられる。また、上記した芳香族オレフィン以外に本発明の効果に支障の無い範囲で脂肪族オレフィンを併用することもできる。脂肪族オレフィンとしては、(メタ)アクリル酸及びそれらのエステル、無水マレイン酸、無水イタコン酸、フマル酸及びそれらのエステル等が挙げられる。これら脂肪族オレフィンの使用量は重合モノマー全量に対して20質量%以下が好ましく、9質量%以下がより好ましい。

[0088] さらに、アセナフチレンとして、(B)硬化剤の一部又は全部と予備混合されたアセナフチレンを含有することもできる。(B)硬化剤の一部又は全部と、アセナフチレン、アセナフチレンの重合物及びアセナフチレンと他の芳香族オレフィンとの重合物の1種以上とを予備混合したものを用いてもよい。予備混合の方法としては、(B)及びアセナフチレン成分をそれぞれ微細に粉碎し固体状態のままミキサー等で混合する方法

、両成分を溶解する溶媒に均一に溶解させた後溶媒を除去する方法、(B)及び／又はアセナフチレン成分の軟化点以上の温度で両者を熔融混合する方法等で行うことができ、均一な混合物が得られて不純物の混入が少ない熔融混合法が好ましい。熔融混合は、(B)及び／又はアセナフチレン成分の軟化点以上の温度であれば制限はないが、100～250℃が好ましく、120～200℃がより好ましい。また、熔融混合は両者が均一に混合すれば混合時間に制限はないが、1～20時間が好ましく、2～15時間がより好ましい。

[0089] (B)硬化剤とアセナフチレンを予備混合する場合、混合中にアセナフチレン成分が重合もしくは(B)硬化剤と反応しても構わない。本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料中には、アセナフチレン成分の分散性に起因する難燃性向上の観点から前述の予備混合物(アセナフチレン変性硬化剤)が(B)硬化剤中に90質量%以上含まれることが好ましい。アセナフチレン変性硬化剤中に含まれるアセナフチレン及び／又はアセナフチレンを含む芳香族オレフィンの重合物の量は5～40質量%が好ましく、8～25質量%がより好ましい。5質量%より少ないと難燃性が低下する傾向があり、40質量%より多いと成形性が低下する傾向がある。本発明のエポキシ樹脂成形材料中に含まれるアセナフチレン構造の含有率は、難燃性と成形性の観点からは0.1～5質量%が好ましく、0.3～3質量%がより好ましい。0.1質量%より少ないと難燃性に劣る傾向にあり、5質量%より多いと成形性が低下する傾向にある。

[0090] (A)エポキシ樹脂と(B)硬化剤との当量比、すなわち、エポキシ樹脂中のエポキシ基数に対する硬化剤中の水酸基数の比(硬化剤中の水酸基数／エポキシ樹脂中のエポキシ基数)は、特に制限はないが、それぞれの未反応分を少なく抑えるために0.5～2の範囲に設定されることが好ましく、0.6～1.3がより好ましい。成形性及び耐リフロー性に優れる封止用エポキシ樹脂成形材料を得るためには0.8～1.2の範囲に設定されることがさらに好ましい。

[0091] 本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には、(A)エポキシ樹脂と(B)硬化剤の反応を促進させるために必要に応じて(C)硬化促進剤を用いることができる。(C)硬化促進剤は、封止用エポキシ樹脂成形材料に一般に使用されているもので特に制限はないが、たとえば、1,8-ジアザ-ビスクロ(5,4,0)ウンデセン-7,1,5-ジアザ-

ビスクロ(4, 3, 0)ノネン、5, 6-ジブチルアミノ-1, 8-ジアザ-ビスクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7等のシクロアミジン化合物及びこれらの化合物に無水マレイン酸、1, 4-ベンゾキノン、2, 5-トルキノン、1, 4-ナフトキノン、2, 3-ジメチルベンゾキノン、2, 6-ジメチルベンゾキノン、2, 3-ジメトキシ-5-メチル-1, 4-ベンゾキノン、2, 3-ジメトキシ-1, 4-ベンゾキノン、フェニル-1, 4-ベンゾキノン等のキノン化合物、ジアゾフェニルメタン、フェノール樹脂等の π 結合をもつ化合物を付加してなる分子内分極を有する化合物、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等の3級アミン類及びこれらの誘導体、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類及びこれらの誘導体、トリブチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス(4-メチルフェニル)ホスフィン、ジフェニルホスフィン、フェニルホスフィン等のホスフィン化合物及びこれらのホスフィン化合物に無水マレイン酸、上記キノン化合物、ジアゾフェニルメタン、フェノール樹脂等の π 結合をもつ化合物を付加してなる分子内分極を有するリン化合物、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルホスフィンテトラフェニルボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾールテトラフェニルボレート、N-メチルモルホリンテトラフェニルボレート等のテトラフェニルボロン塩及びこれらの誘導体などが挙げられ、これらを単独で用いても2種以上を組み合わせて用いてもよい。

- [0092] なかでも、難燃性、硬化性の観点からは、トリフェニルホスフィンが好ましく、難燃性、硬化性、流動性及び離型性の観点からは第三ホスフィン化合物とキノン化合物との付加物が好ましい。第三ホスフィン化合物としては、特に限定するものではないが、トリシクロヘキシルホスフィン、トリブチルホスフィン、ジブチルフェニルホスフィン、ブチルジフェニルホスフィン、エチルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス(4-メチルフェニル)ホスフィン、トリス(4-エチルフェニル)ホスフィン、トリス(4-プロピルフェニル)ホスフィン、トリス(4-ブチルフェニル)ホスフィン、トリス(イソプロピルフェニル)ホスフィン、トリス(tert-ブチルフェニル)ホスフィン、トリス(2, 4-ジメチルフェニル)ホスフィン、トリス(2, 6-ジメチルフェニル)ホスフィン、トリス(2, 4, 6-トリメチルフェニル)ホスフィン、トリス(2, 6-ジメチル-4-エトキシフェニル)ホスフィン、トリス(4-

メトキシフェニル)ホスフィン、トリス(4-エトキシフェニル)ホスフィンなどのアルキル基、アリール基を有する第三ホスフィン化合物が好ましい。またキノン化合物としては o -ベンゾキノン、 p -ベンゾキノン、ジフェノキノン、1, 4-ナフトキノン、アントラキノン等があげられ、なかでも耐湿性、保存安定性の観点から p -ベンゾキノンが好ましい。トリス(4-メチルフェニル)ホスフィンと p -ベンゾキノンとの付加物が離型性の観点からより好ましい。

[0093] 硬化促進剤の配合量は、硬化促進効果が達成される量であれば特に制限されるものではないが、封止用エポキシ樹脂成形材料に対して0.005〜2質量%が好ましく、0.01〜0.5質量%がより好ましい。0.005質量%未満では短時間での硬化性に劣る傾向があり、2質量%を超えると硬化速度が速すぎて良好な成形品を得ることが困難になる傾向がある。

[0094] 本発明では必要に応じて(D)無機充填剤を配合することができる。無機充填剤は、吸湿性、線膨張係数低減、熱伝導性向上及び強度向上の効果があり、たとえば、熔融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、ジルコン、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、チタン酸カリウム、炭化珪素、窒化珪素、窒化アルミ、窒化ホウ素、ベリリア、ジルコニア、ジルコン、フォステライト、ステアタイト、スピネル、ムライト、チタニア等の粉体、又はこれらを球形化したビーズ、ガラス繊維等が挙げられる。さらに、難燃効果のある無機充填剤としては水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、複合金属水酸化物、硼酸亜鉛、モリブデン酸亜鉛などが挙げられる。ここで、ホウ酸亜鉛としてはFB-290、FB-500(U. S. Borax社製)、FRZ-500C(水澤化学工業株式会社製)等が、モリブデン酸亜鉛としてはKEMGARD911B、911C、1100(Sherwin-Williams社製)等が各々市販品として入手可能である。

[0095] これらの無機充填剤は単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。なかでも、充填性、線膨張係数の低減の観点からは熔融シリカが、高熱伝導性の観点からはアルミナが好ましく、無機充填剤の形状は充填性及び金型摩耗性の点から球形が好ましい。

[0096] 無機充填剤の配合量は、難燃性、成形性、吸湿性、線膨張係数低減、強度向上及び耐リフロー性の観点から、封止用エポキシ樹脂成形材料に対して50質量%以上

が好ましく、60〜95質量%が難燃性の観点からより好ましく、70〜90質量%がさらに好ましい。60質量%未満では難燃性及び耐リフロー性が低下する傾向があり、95質量%を超えると流動性が不足する傾向があり、また難燃性も低下する傾向にある。

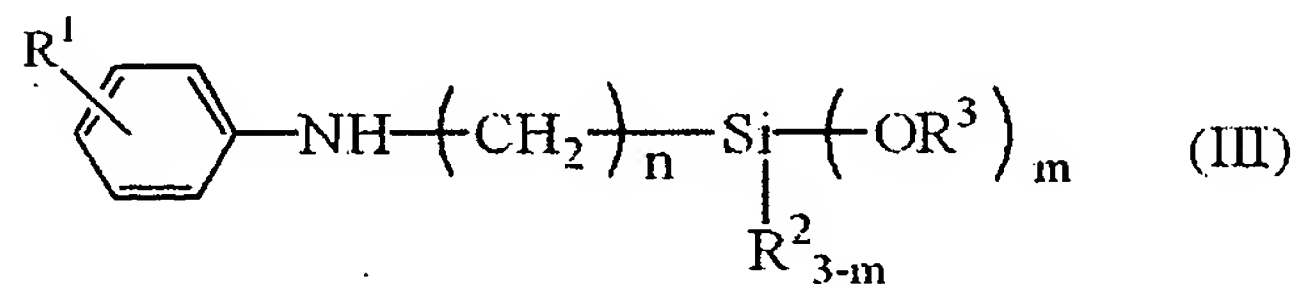
[0097] (D)無機充填剤を用いる場合、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には、樹脂成分と充填剤との接着性を高めるために、(E)カップリング剤をさらに配合することが好ましい。(E)カップリング剤としては、封止用エポキシ樹脂成形材料に一般に使用されているもので特に制限はないが、たとえば、1級及び／又は2級及び／又は3級アミノ基を有するシラン化合物、エポキシシラン、メルカプトシラン、アルキルシラン、ウレイドシラン、ビニルシラン等の各種シラン系化合物、チタン系化合物、アルミニウムキレート類、アルミニウム／ジルコニウム系化合物等が挙げられる。これらを例示すると、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリンドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリンドキシプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アニリノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アニリノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(N,N-ジメチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(N,N-ジエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(N,N-ジブチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(N-メチル)アニリノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(N-エチル)アニリノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(N,N-ジメチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(N,N-ジエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(N,N-ジブチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(N-メチル)アニリノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(N-エチル)アニリノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(N,N-ジメチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(N,N-ジエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(N,N-ジブチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(N-メチル)アニリノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(N-エチル)アニリノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミン、N-(ジメトキシメチルシリルイソブ

ロピル)エチレンジアミン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等のシラン系カップリング剤、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート、イソプロピルトリ(N-アミノエチル-アミノエチル)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2, 2-ジアリロキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート等のチタネート系カップリング剤などが挙げられ、これらの1種を単独で用いても2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

- [0098] なかでも流動性、難燃性の観点からは2級アミノ基を有するシランカップリング剤が好ましい。2級アミノ基を有するシランカップリング剤は分子内に2級アミノ基を有するシラン化合物であれば特に制限はないが、たとえば、 γ -アニリノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アニリノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アニリノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アニリノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アニリノプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -アニリノプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -アニリノメチルトリメトキシシラン、 γ -アニリノメチルトリエトキシシラン、 γ -アニリノメチルメチルジメトキシシラン、 γ -アニリノメチルメチルジエトキシシラン、 γ -アニリノメチルエチルジエトキシシラン、 γ -アニリノメチルエチルジメトキシシラン、N-(p-メトキシフェニル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(p-メトキシフェニル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(p-メトキシフェニル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(p-メトキシフェニル)- γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-(p-メトキシフェニル)- γ -アミノプロピルエチルジエトキシシラン、N-(p-メトキシフェニル)- γ -アミノプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -(N-メチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(

N-エチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(N-ブチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(N-ベンジル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(N-メチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(N-エチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(N-ブチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(N-ベンジル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(N-メチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(N-エチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(N-ブチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(N-ベンジル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(β -アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(N-ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。なかでも下記一般式(III)で示されるアミノシランカップリング剤が特に好ましい。

[0099] [化29]



(ここで、 R^1 は水素原子、炭素数1-6のアルキル基及び炭素数1-2のアルコキシ基から選ばれ、 R^2 は炭素数1-6のアルキル基及びフェニル基から選ばれ、 R^3 はメチル基又はエチル基を示し、 n は1-6の整数を示し、 m は1-3の整数を示す。)

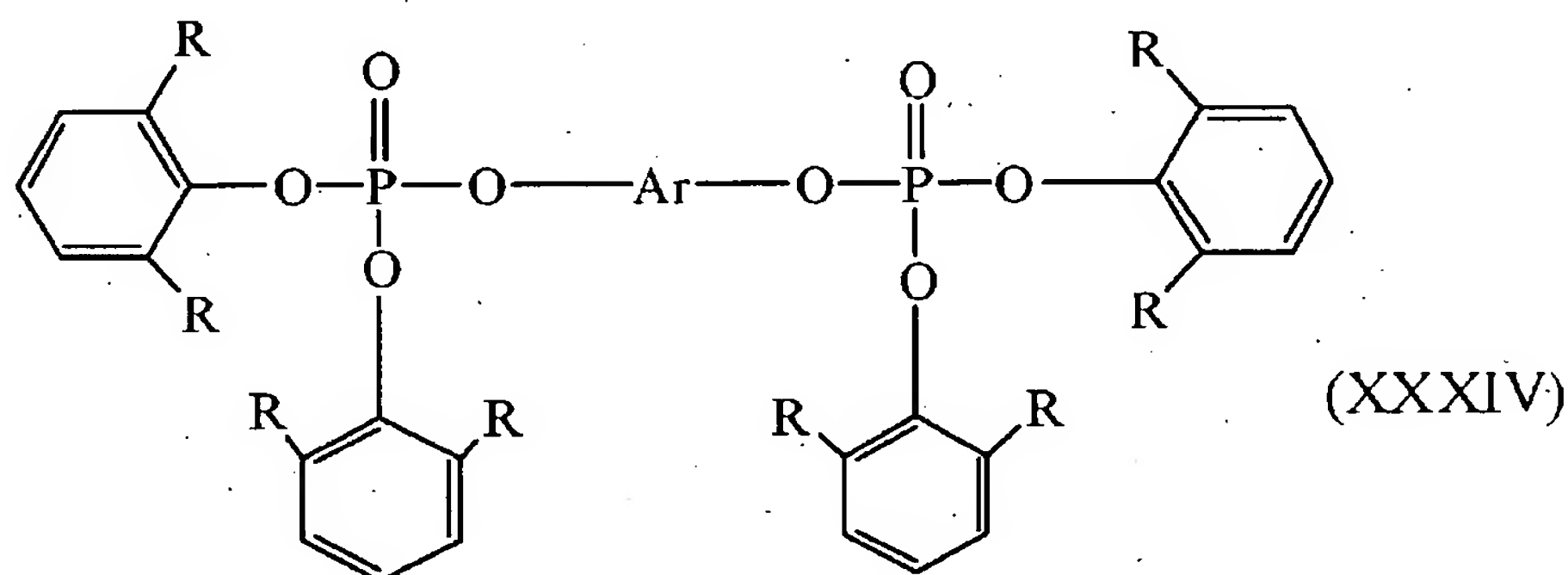
[0100] カップリング剤の全配合量は、封止用エポキシ樹脂成形材料に対して0.037-4.75質量%であることが好ましく、0.05-5質量%であることがより好ましく、0.1-2.5質量%であることがさらに好ましい。0.037質量%未満ではフレームとの接着性が低下する傾向があり、4.75質量%を超えるとパッケージの成形性が低下する傾向がある。

[0101] 本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には、さらに難燃性を向上する目的で従来公知のノンハロゲン、ノンアンチモンの難燃剤を必要に応じて配合することができる。たとえば、赤リン、酸化亜鉛等の無機化合物とフェノール樹脂等の熱硬化性樹脂で被覆された赤リン及びリン酸エステル、ホスフィンオキサイド等のリン化合物、メラミン、メラミン誘導体、メラミン変性フェノール樹脂、トリアジン環を有する化合物、シアヌル

酸誘導体、イソシアヌル酸誘導体等の窒素含有化合物、シクロホスファゼン等のリン及び窒素含有化合物、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、複合金属水酸化物、酸化亜鉛、錫酸亜鉛、硼酸亜鉛、酸化鉄、酸化モリブデン、モリブデン酸亜鉛、ジシクロペンタジエニル鉄等の金属元素を含む化合物などが挙げられ、これらの1種を単独で用いても2種以上を組合わせて用いてもよい。

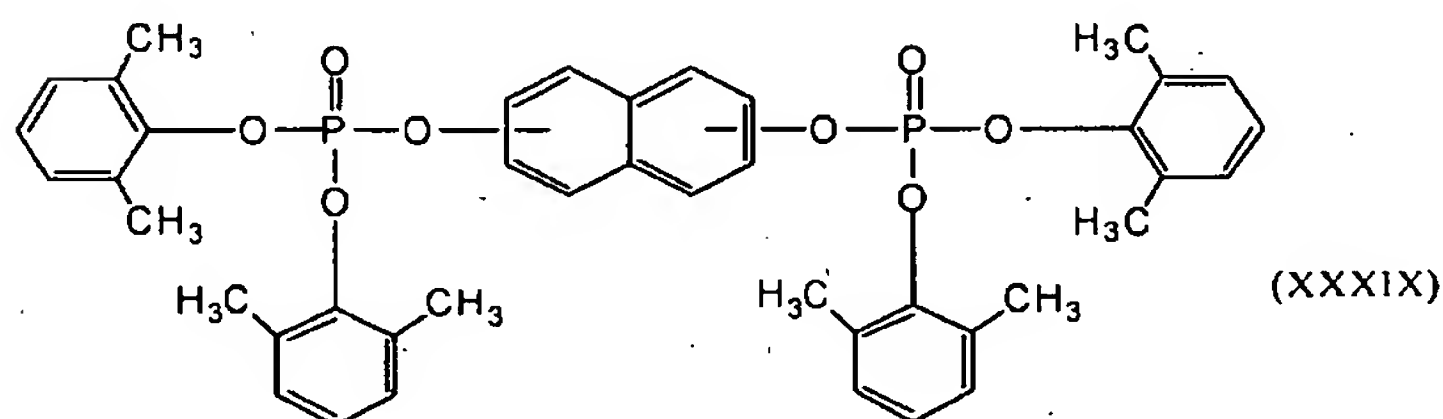
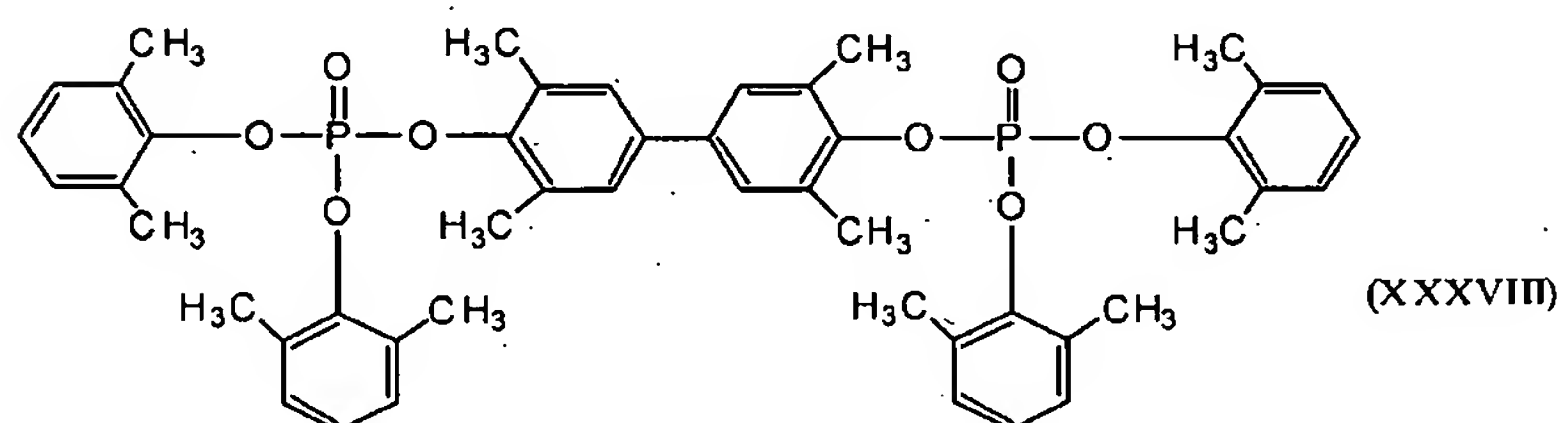
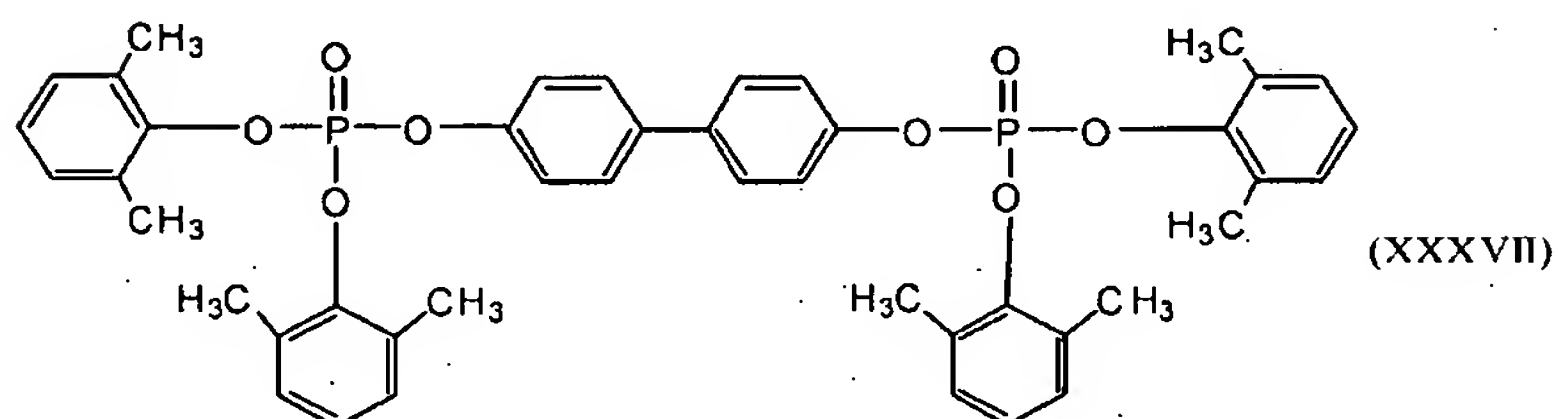
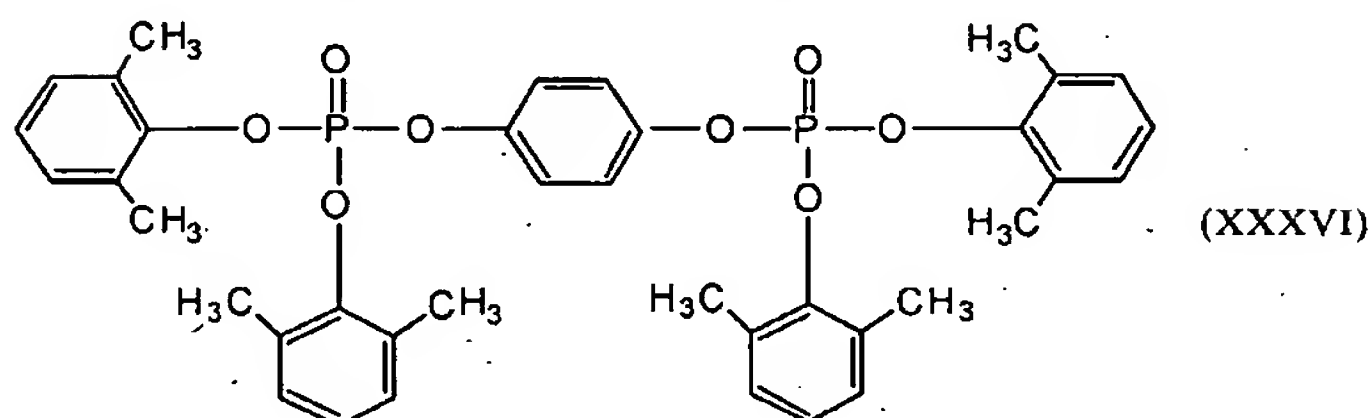
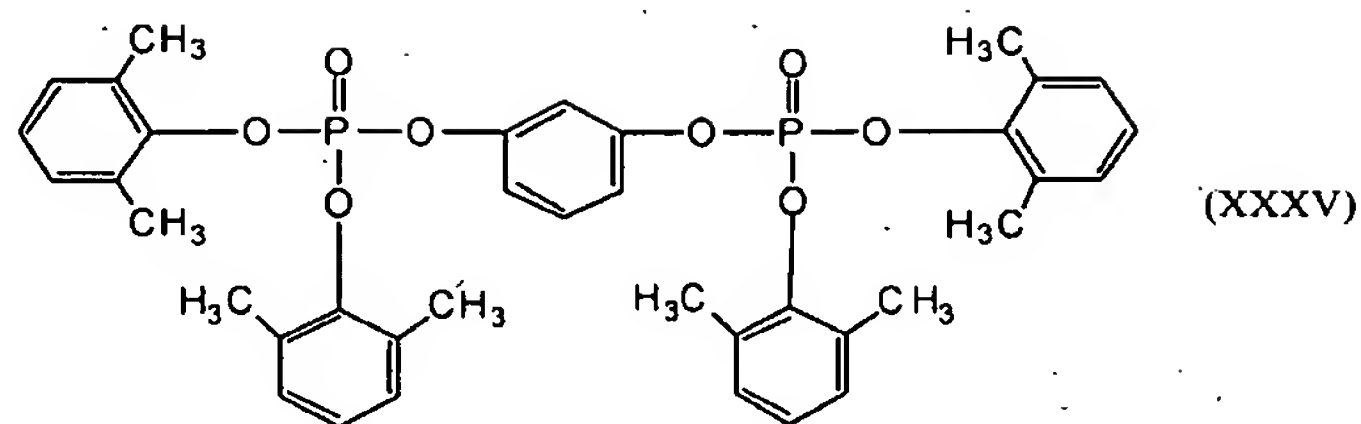
- [0102] なかでも流動性の観点からは、リン酸エステル、ホスフィンオキサイド及びシクロホスファゼンが好ましい。リン酸エステルはリン酸とアルコール化合物又はフェノール化合物のエステル化合物であれば特に制限はないが、例えばトリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、トリス(2, 6ジメチルフェニル)ホスフェート及び芳香族縮合リン酸エステル等が挙げられる。なかでも耐加水分解性の観点からは、下記一般式(XXXIV)で示される芳香族縮合リン酸エステルが好ましい。

- [0103] [化30]



- [0104] 上記式(XXXIV)のリン酸エステルを例示すると、下記構造式(XXXV)～(XXXIX)で示されるリン酸エステル等が挙げられる。

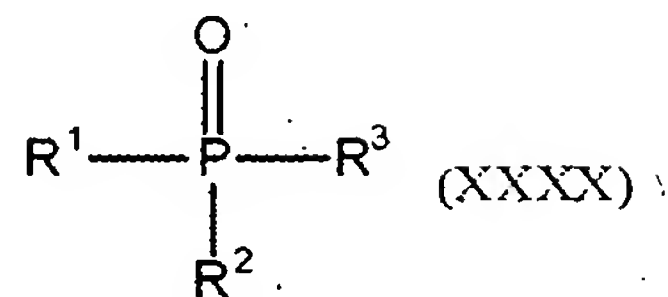
[0105] [化31]



[0106] これらリン酸エステルの添加量は、充填剤を除く他の全配合成分に対して、燐原子の量で0.2～3.0質量%の範囲内であることが好ましい。0.2質量%より少ない場合は難燃効果が低くなる傾向がある。3.0質量%を超えた場合は成形性、耐湿性の低下や、成形時にこれらのリン酸エステルがしみ出し、外観を阻害する場合がある。

[0107] ホスフィンオキサイドを難燃剤として用いる場合、ホスフィンオキサイドとしては下記一般式(XXXX)で示される化合物が好ましい。

[0108] [化32]



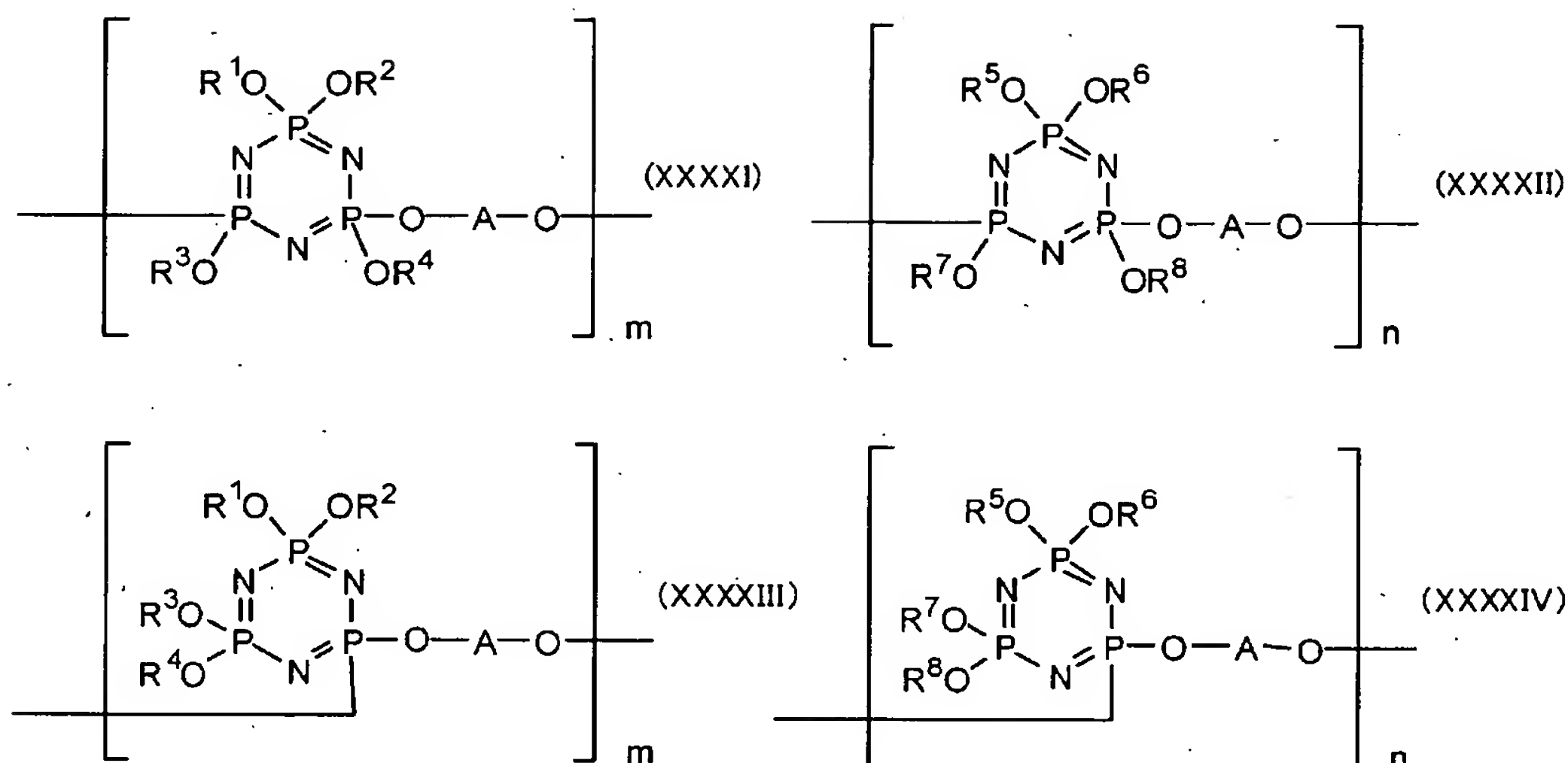
(ここで、 R^1 、 R^2 及び R^3 は炭素数1～10の置換又は非置換のアルキル基、アリール基、アラルキル基及び水素原子を示し、すべて同一でも異なってもよい。ただしすべてが水素原子である場合を除く。)

[0109] 上記一般式(XXXX)で示されるリン化合物の中でも、耐加水分解性の観点からは R^1 ～ R^3 が置換又は非置換のアリール基であることが好ましく、特に好ましくはフェニル基である。

[0110] ホスフィンオキシサドの配合量は封止用エポキシ樹脂成形材料に対してリン原子の量が0.01～0.2質量%であることが好ましい。より好ましくは0.02～0.1質量%であり、さらに好ましくは0.03～0.08質量%である。0.01質量%未満であると難燃性が低下する傾向があり、0.2質量%を超えると成形性、耐湿性が低下する傾向がある。

[0111] シクロホスファゼンとしては主鎖骨格中に次式(XXXXI)及び／又は次式(XXXXII)を繰り返し単位として含む環状ホスファゼン化合物、あるいはホスファゼン環中の燐原子に対する置換位置が異なる次式(XXXXIII)及び／又は次式(XXXXIV)を繰り返し単位として含む化合物等が挙げられる。

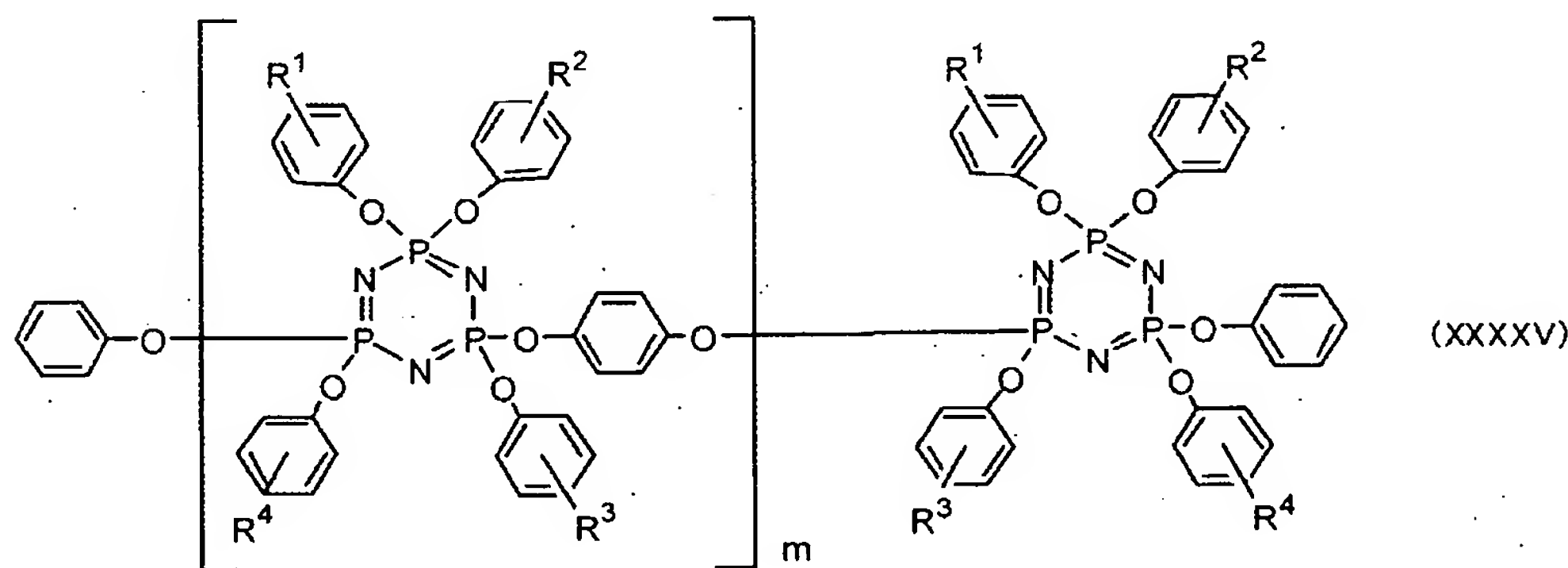
[0112] [化33]



[0113] ここで、式(XXXXI)及び式(XXXXIII)中のmは1～10の整数で、R¹～R⁴は置換基を有しても良い炭素数1～12のアルキル基、アリール基及び水酸基から選ばれ、全て同一でも異なっても良い。Aは炭素数1～4のアルキレン基又はアリレン基を示す。式(XXXXII)及び式(XXXXIV)中のnは1～10の整数で、R⁵～R⁸は置換基を有しても良い炭素数1～12のアルキル基又はアリール基から選ばれ、全て同一でも異なっても良く、Aは炭素数1～4のアルキレン基又はアリレン基を示す。また、式中m個のR¹、R²、R³、R⁴はm個全てが同一でも異なっても良く、n個のR⁵、R⁶、R⁷、R⁸はn個全てが同一でも異なっても良い。上記式(XXXXI)～式(XXXXV)において、R¹～R⁸で示される置換基を有しても良い炭素数1～12のアルキル基又はアリール基としては特に制限はないが、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等のアルキル基、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等のアリール基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、2, 3-キシリル基、2, 4-キシリル基、o-クメニル基、m-クメニル基、p-クメニル基、メシチル基等のアルキル基置換アリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアリール基置換アルキル基などが挙げられ、さらにこれらに置換する置換基としては、アルキル基、アルコキシル基、アリール基、水酸基、アミノ基、エポキシ基、ビニル基、ヒドロキシアルキル基、アルキルアミノ基等が挙げられる。

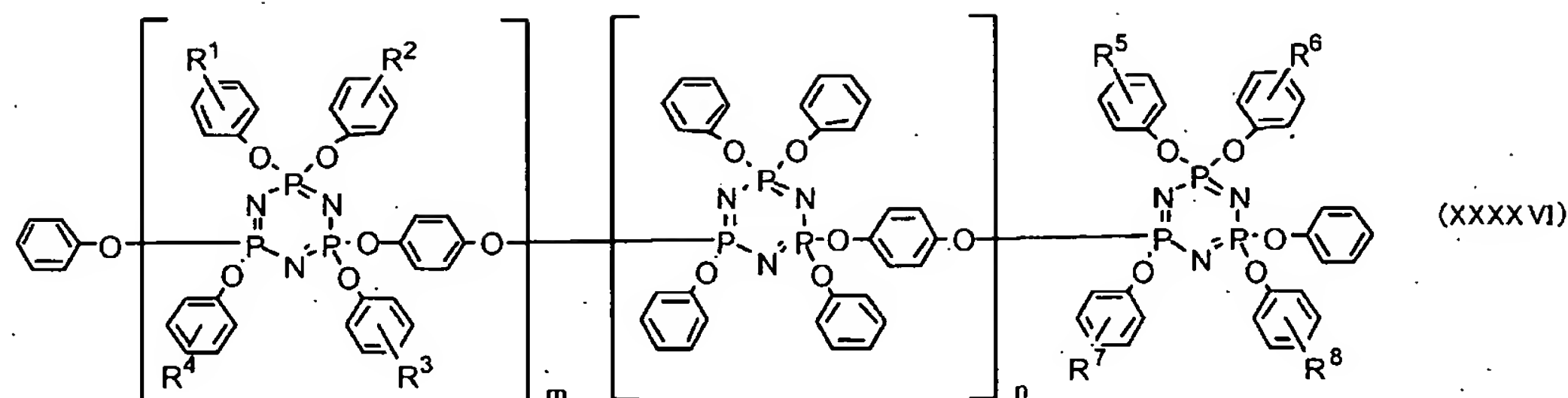
- [0114] これらの中で、エポキシ樹脂成形材料の耐熱性、耐湿性の観点からはアリール基が好ましく、より好ましくはフェニル基もしくはヒドロキシフェニル基である。
- [0115] また、上記式(XXXXI)～式(XXXXIV)中のAで示される炭素数1～4のアルキレン基又はアリレン基としては特に制限はないが、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基、ナフチレン基等が挙げられ、エポキシ樹脂成形材料の耐熱性、耐湿性の観点からはアリレン基が好ましく、中でもフェニレン基がより好ましい。
- [0116] 環状ホスファゼン化合物は、上記式(XXXXI)～式(XXXXIV)のいずれかの重合物、上記式(XXXXI)と上記式(XXXXII)との共重合物、又は上記式(XXXXIII)と上記式(XXXXIV)との共重合物であるが、共重合物の場合、ランダム共重合物でも、ブロック共重合物でも、交互共重合物のいずれでも良い。その共重合モル比 m/n は特に限定するものではないが、エポキシ樹脂硬化物の耐熱性や強度向上の観点から $1/0 \sim 1/4$ が好ましく、 $1/0 \sim 1/1.5$ がより好ましい。また、重合度 $m+n$ は1～20であり、好ましくは2～8、より好ましくは3～6である。
- [0117] 環状ホスファゼン化合物として好ましいものを例示すると、次式(XXXXV)の重合物、次式(XXXXVI)の共重合物等が挙げられる。

[0118] [化34]



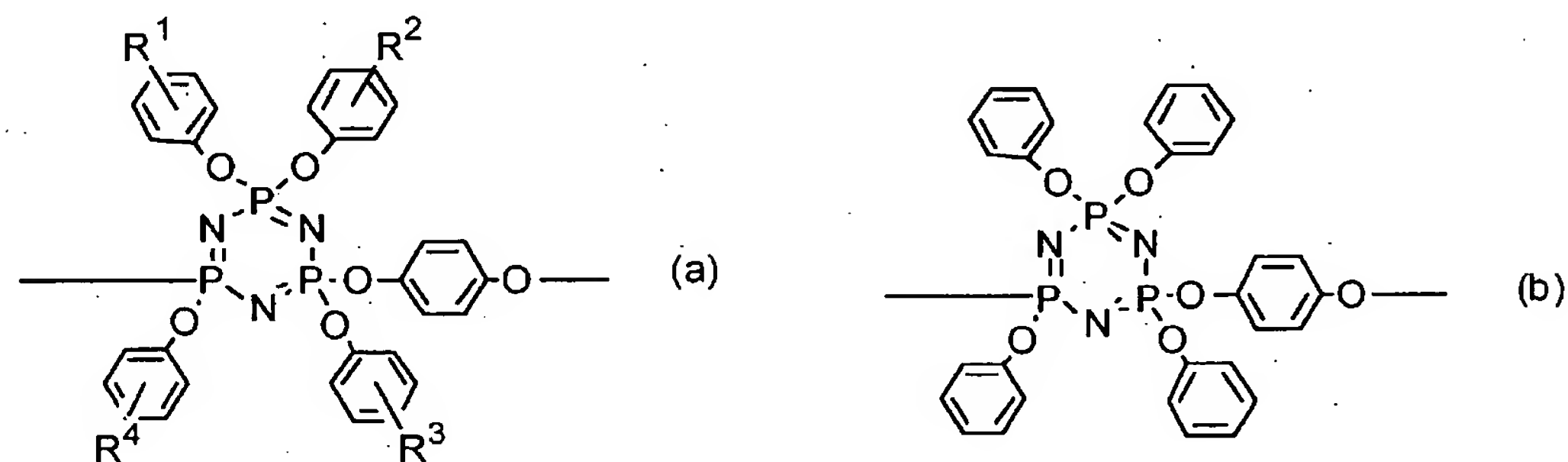
(ここで、式(XXXXV)中の m は、0～9の整数で、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に水素又は水酸基を示す。)

[0119] [化35]



[0120] ここで、上記式(XXXXVI)中の m 、 n は、0～9の整数で、 R^1 ～ R^4 はそれぞれ独立に水素または水酸基から選ばれ、 R^5 ～ R^8 はそれぞれ独立に水素または水酸基から選ばれる。また、上記式(XXXXVI)で示される環状ホスファゼン化合物は、次に示す m 個の繰り返し単位(a)と n 個の繰り返し単位(b)を交互に含むもの、ブロック状に含むもの、ランダムに含むもののいずれであってもかまわないが、ランダムに含むものが好ましい。

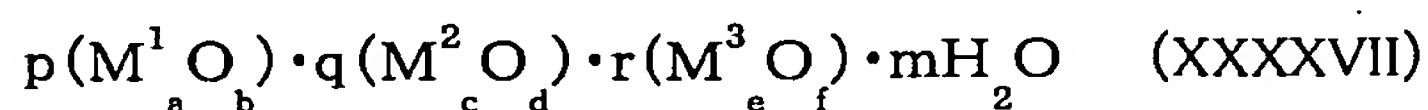
[0121] [化36]



[0122] 中でも、上記式(XXXXV)で m が3～6の重合体を主成分とするものや、上記式(XXXXVI)で R^5 ～ R^8 が全て水素又は1つが水酸基であり、 m/n が $1/2$ ～ $1/3$ で、 $m+n$ が3～6の共重合体を主成分とするものが好ましい。また、市販のホスファゼン化合物としては、SPE-100(大塚化学株式会社製商品名)が入手可能である。

[0123] 複合金属水酸化物を難燃剤として用いる場合、複合金属水酸化物は下記組成式(XXXXVII)で示される化合物が好ましい。

(化37)

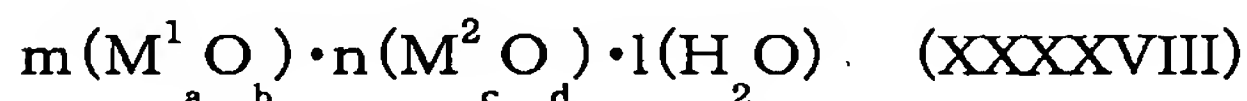


(ここで、 M^1 、 M^2 及び M^3 は互いに異なる金属元素を示し、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 p 、 q 及

びmは正の数、rは0又は正の数を示す。)

なかでも、上記組成式(XXXXVII)中のrが0である化合物、すなわち、下記組成式(XXXXVIII)で示される化合物がさらに好ましい。

(化38)



(ここで、 M^1 及び M^2 は互いに異なる金属元素を示し、a、b、c、d、m、n及びlは正の数を示す。)

上記組成式(XXXXVII)及び(XXXXVIII)中の M^1 、 M^2 及び M^3 は互いに異なる金属元素であれば特に制限はないが、難燃性の観点からは、 M^1 と M^2 が同一とならないように M^1 が第3周期の金属元素、IIA族のアルカリ土類金属元素、IVB族、IIB族、VIII族、IB族、IIIA族及びIVA族に属する金属元素から選ばれ、 M^2 がIIIB～IIB族の遷移金属元素から選ばれることが好ましく、 M^1 がマグネシウム、カルシウム、アルミニウム、スズ、チタン、鉄、コバルト、ニッケル、銅及び亜鉛から選ばれ、 M^2 が鉄、コバルト、ニッケル、銅及び亜鉛から選ばれることがより好ましい。流動性の観点からは、 M^1 がマグネシウム、 M^2 が亜鉛又はニッケルであることが好ましく、 M^1 がマグネシウムで M^2 が亜鉛であることがより好ましい。

[0124] 上記組成式(XXXXVII)中のp、q、rのモル比は本発明の効果が得られれば特に制限はないが、 $r=0$ で、p及びqのモル比 p/q が $99/1 \sim 50/50$ であることが好ましい。すなわち、上記組成式(XXXXVIII)中のm及びnのモル比 m/n が $99/1 \sim 50/50$ であることが好ましい。

[0125] 市販品としては、例えば、上記組成式(XXXXVIII)の M^1 がマグネシウム、 M^2 が亜鉛で、mが7、nが3、lが10で、a、b、c及びdが1である水酸化マグネシウム・水酸化亜鉛固溶体複合金属水酸化物(タテホ化学工業株式会社製商品名エコーマグZ-10)を使用できる。なお、金属元素とは半金属元素といわれるものも含めるものとし、非金属元素を除く全ての元素をさす。

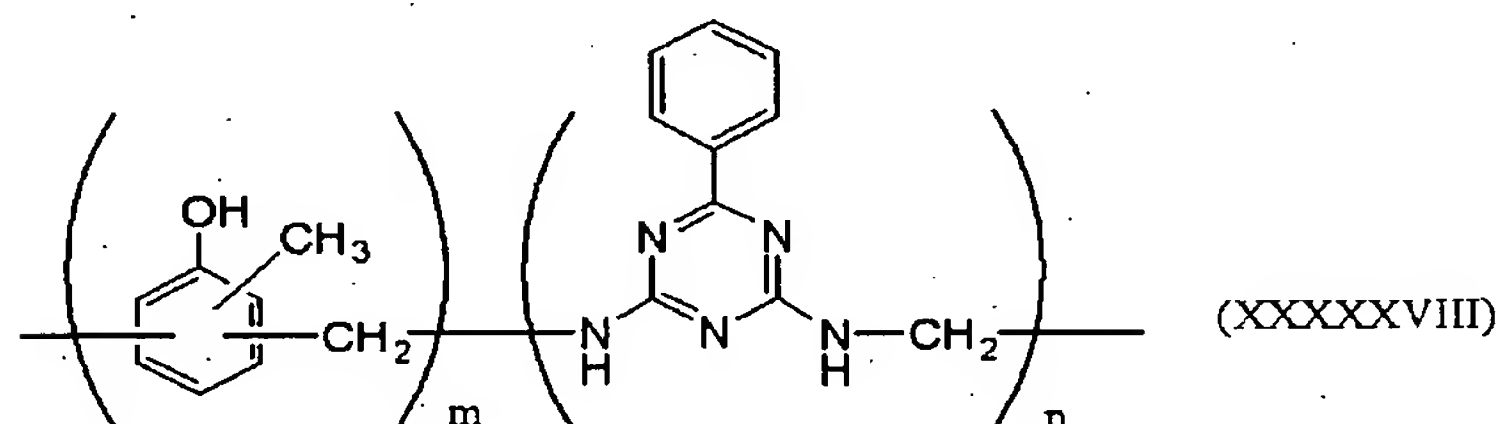
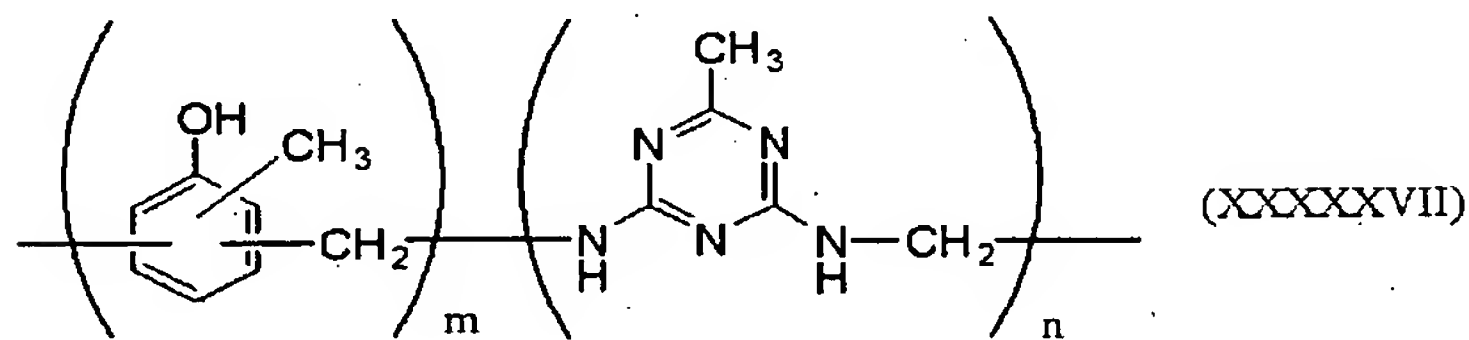
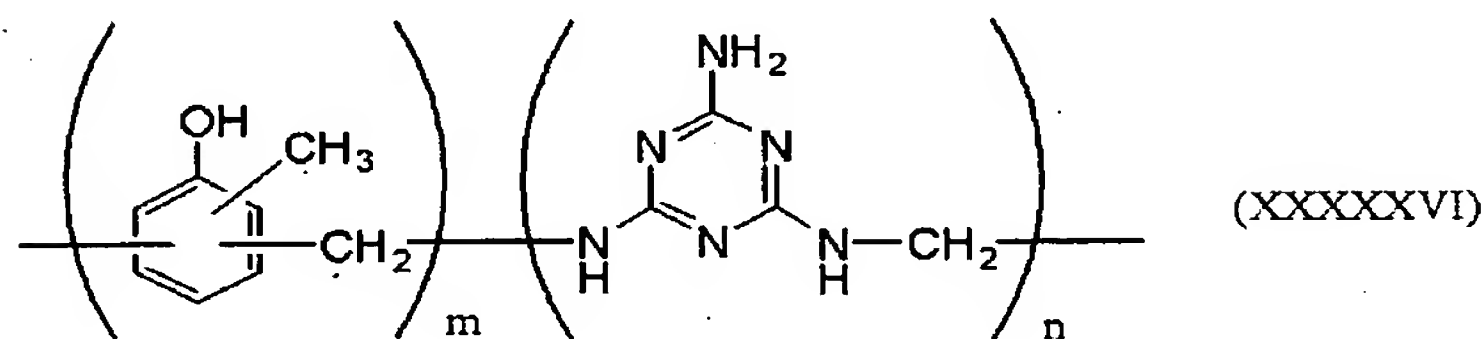
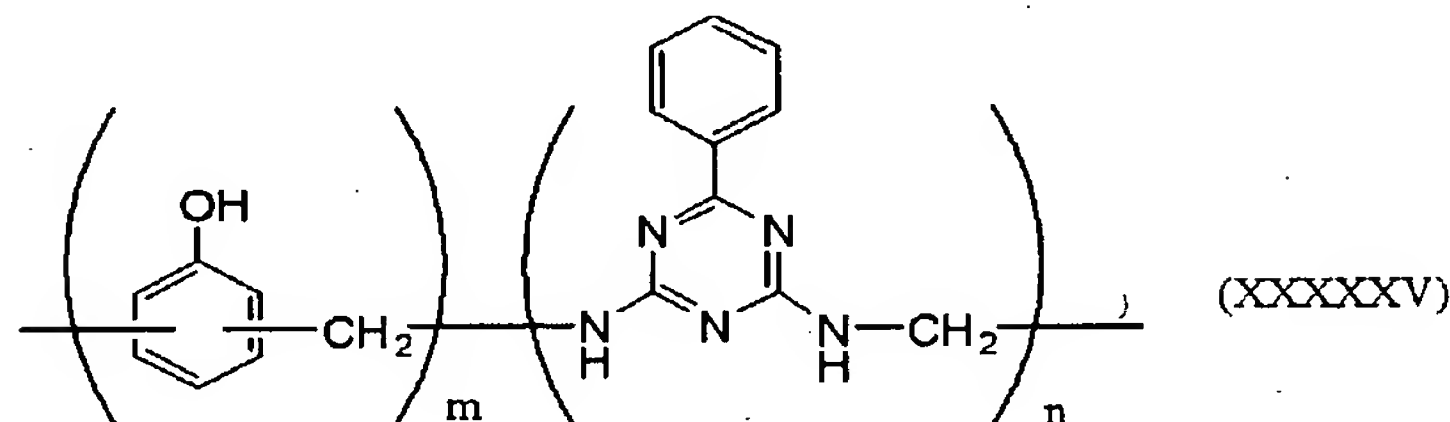
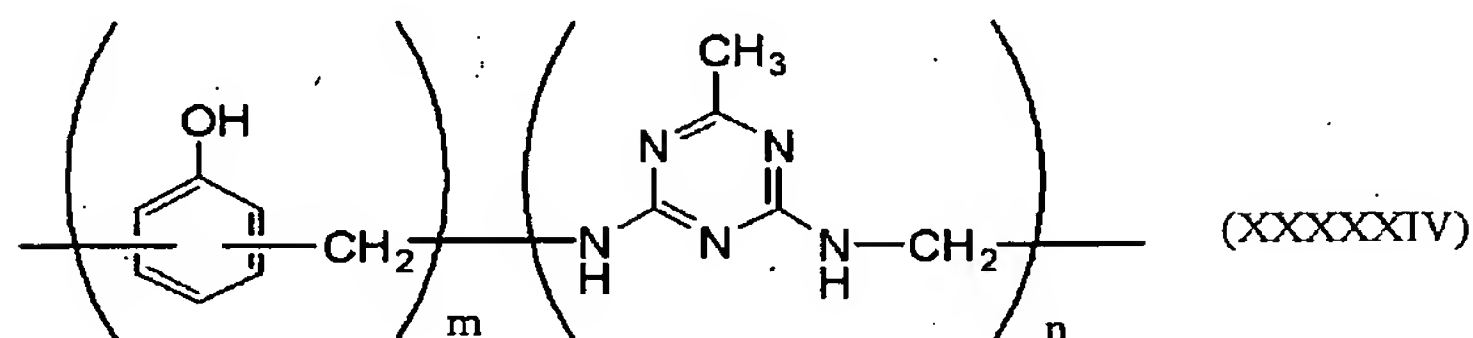
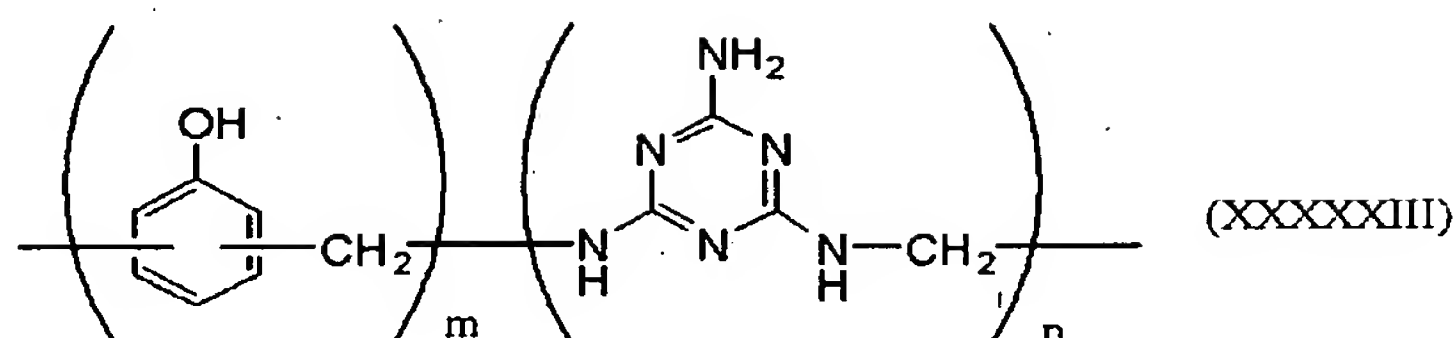
[0126] なお、金属元素の分類は、典型元素をA亜族、遷移元素をB亜族とする長周期型の周期率表(出典:共立出版株式会社発行「化学大辞典4」1987年2月15日縮刷版第30刷)に基づいて行った。

- [0127] 複合金属水酸化物の形状は特に制限はないが、流動性、充填性の観点からは、平板状より、適度の厚みを有する多面体形状が好ましい。複合金属水酸化物は、金属水酸化物と比較して多面体状の結晶が得られやすい。
- [0128] 複合金属水酸化物の配合量は特に制限はないが、封止用エポキシ樹脂成形材料に対して0.5〜20質量%が好ましく、0.7〜15質量%がより好ましく、1.4〜12質量%がさらに好ましい。0.5質量%未満では難燃性が不十分となる傾向があり、20質量%を超えると流動性及び耐リフロー性が低下する傾向がある。
- [0129] トリアジン環を有する化合物としては、フェノール性水酸基を有する化合物とトリアジン誘導体とアルデヒド基を有する化合物を共縮重合させたものが、難燃性、銅フレームとの接着性の観点から好ましい。
- [0130] フェノール性水酸基を有する化合物としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、ブチルフェノール、ノニルフェノール、オクチルフェノール等のアルキルフェノール類、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等の多価フェノール類、フェニルフェノール、アミノフェノール、又は α -ナフトール、 β -ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール類あるいはこれらのフェノール性水酸基を有する化合物とホルムアルデヒド等のアルデヒド基を有する化合物とを酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られる樹脂等がある。中でも、成形性の観点からはフェノール、クレゾール、あるいはこれらとホルムアルデヒドとの共縮重合物が好ましい。
- [0131] また、トリアジン誘導体としては分子中にトリアジン核を有するものであれば特に限定はなく、メラミン、ベンゾグアニミン、アセトグアニミン等のグアニミン誘導体、シアヌル酸、メチルシアヌレート等のシアヌル酸誘導体が挙げられ、1種類のみまたは2種類以上の併用も可能である。中でも、成形性、信頼性の観点からはメラミン、ベンゾグアニミン等のグアニミン誘導体が好ましい。
- [0132] また、アルデヒド基を有する化合物としては、例えば、ホルマリン、パラホルムアルデヒド等が挙げられる。
- [0133] フェノール性水酸基を有する化合物に対するアルデヒド基を有する化合物の配合量は、モル比(アルデヒド基を有する化合物(モル)/フェノール性水酸基を有する化

合物(モル))で0.05ー0.9になるようにすることが好ましく、0.1ー0.8とするのがより好ましい。0.05未満ではフェノール性水酸基に対するアルデヒド基を有する化合物の反応が起こりにくく、未反応フェノールが残りやすく、生産性が悪く、0.9を超えると合成中ゲル化しやすくなる。

- [0134] フェノール性水酸基を有する化合物に対するトリアジン誘導体の配合量は1ー30質量%とするのが好ましく、さらには5ー20質量%とするのがより好ましい。1質量%未満では難燃性に乏しく、30質量%を超えると軟化点が高くなり、成形材料作製時の混練性が低下する。トリアジン誘導体に対するアルデヒド基を有する化合物の配合量(モル比)は特に制限はない。
- [0135] フェノール性水酸基を有する化合物とトリアジン誘導体とアルデヒド基を有する化合物との共縮重合物の合成時の反応温度は特に制限はないが、60ー120℃で行うのが好ましい。また反応のpHは3ー9が好ましく、4ー8がさらに好ましい。pHが3未満では合成中に樹脂がゲル化し易く、9より高いとフェノール性水酸基を有する化合物とトリアジン誘導体とアルデヒド基を有する化合物との共縮重合が起こりにくくなり、製造した樹脂の窒素含有量が低くなる。
- [0136] 必要に応じてフェノール性水酸基を有する化合物にアルデヒド基を有する化合物、トリアジン誘導体を反応させた後、常圧または減圧下での加熱蒸留等で、未反応のフェノール化合物及びアルデヒド基を有する化合物等を除去することができる。この時未反応フェノール化合物の残存量が3%以下であることが好ましい。3%を超える場合は成形性が低下しがちである。
- [0137] また得られた共縮重合物の軟化点は40ー150℃であることが好ましい。40℃未満であるとブロッキングしやすく、150℃を超える場合は成形材料の混練性が低下する傾向がある。
- [0138] このフェノール性水酸基を有する化合物とトリアジン誘導体とアルデヒド基を有する化合物との共縮重合物を例示するならば、下記構造式(XXXXXIII)ー(XXXXXVIII)のものが挙げられる。

[0139] [化39]



フェノール性水酸基を有する化合物とトリアジン誘導体とアルデヒド基を有する化合物との共縮重合物の数平均分子量は500～1000であることが好ましく、550～800がさらに好ましい。500未満であると成形性、耐リフロークラック性が低下する場合があります、1000を超える場合は流動性が低下しがちである。また重量平均分子量は150

0～10000であることが好ましく、1700～7000がさらに好ましい。1500未満であると耐リフロークラック性が低下する場合があります、10000を超える場合は流動性が低下しがちである。

[0140] さらに、このフェノール性水酸基を有する化合物とトリアジン誘導体とアルデヒド基を有する化合物との共縮重合物の分子量分布 M_w/M_n は2.0～10.0であることが好ましく、3.0～6.0がさらに好ましい。2.0未満であると耐リフロークラック性が低下する場合があります、10.0を超える場合は流動性が低下しがちである。

[0141] 上記共縮重合物の中でもフェノール樹脂とトリアジン誘導体とアルデヒド基を有する化合物との共重縮合物であることが、耐リフロー性の観点からより好ましい。ここで用いられるフェノール樹脂としては成形材料で一般に使用されているもので特に限定はなく、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、ブチルフェノール、ノニルフェノール、オクチルフェノール等のアルキルフェノール類、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等の多価フェノール類、 α -ナフトール、 β -ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール類又はフェニルフェノール、アミノフェノール等のフェノール誘導体とホルムアルデヒド等のアルデヒド基を有する化合物とを酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られる樹脂等がある。中でも、成形性の観点からはフェノールとホルムアルデヒドとの重縮合物であるフェノール・ノボラック樹脂が好ましい。

[0142] フェノール樹脂は上記に列挙したようなものであれば、特にその合成方法は限定するものではないが、下記に示す方法により合成したものをを用いた場合、その分子量、分子量分布を本発明で記載する好ましい範囲のものとして合成可能であるという点で、好適である。

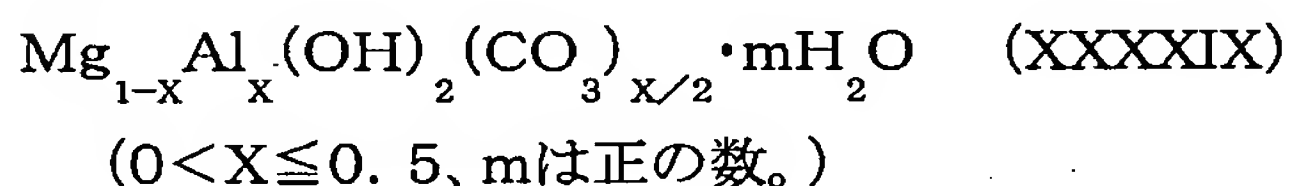
[0143] すなわち、フェノール樹脂を合成する際、フェノール誘導体とアルデヒド基を有する化合物の使用割合は、フェノール誘導体1モルに対してアルデヒド基を有する化合物が0.01～2.0モルとすることが好ましく、0.05～1.0モルとすることがより好ましい。0.01モル未満では、反応が不十分となり、分子量が上がらず、成形性、耐熱性、耐水性、難燃性、強度等が低下するという傾向があり、2.0モルを超えると、分子量が大きくなりすぎて、混練性が低下する傾向がある。

- [0144] この反応温度は、80ー220℃とすることが好ましく、100ー180℃とすることがより好ましい。80℃未満では、反応性が不十分となり、分子量が小さく、成形性が低下するという傾向があり、250℃を超えるとフェノール樹脂を合成する際に、生産設備的に不利となる傾向がある。
- [0145] 反応時間は、1ー30時間程度とするのが好ましい。
- [0146] また、必要に応じてトリメチルアミン、トリエチルアミン等のアミン系触媒、p-トルエンスルホン酸、蔞酸等の酸触媒、水酸化ナトリウム、アンモニア等のアルカリ触媒などを、フェノール誘導体1モルに対して、0.00001ー0.01モル程度使用してもよい。
- [0147] また、反応系のpHは、1ー10程度とするのが好ましい。
- [0148] このようにして、フェノール誘導体及びアルデヒド基を有する化合物を反応させた後、必要に応じて、未反応のフェノール誘導体、アルデヒド基を有する化合物、水等を加熱減圧下に除去することができる。その条件は、温度が80ー220℃、望ましくは100ー180℃、圧力が100mmHg以下、望ましくは60mmHg以下、時間が0.5ー10時間とすることが好ましい。
- [0149] フェノール樹脂に、トリアジン誘導体及びアルデヒド基を有する化合物を添加し、反応させる際のトリアジン誘導体及びアルデヒド基を有する化合物の使用割合は、フェノール誘導体とアルデヒド基を有する化合物との重縮合物(フェノール樹脂であって、未反応のフェノール誘導体、アルデヒド基を有する化合物、水等を加熱減圧下に除去したもの、あるいは前記除去を行っていないもの)100gに対して、トリアジン誘導体を3ー50gとすることが好ましく、4ー30gとすることがより好ましい。なお、前記除去を行っていないもの場合は、未反応フェノール誘導体も重縮合物の質量に含むこととする。また、アルデヒド基を有する化合物は、重縮合物(フェノール樹脂)100gに対して、5ー100gとすることが好ましく、6ー50gとすることがより好ましい。トリアジン誘導体及びアルデヒド基を有する化合物を上記のような範囲とすることで、最終的に得られる共縮重合物の分子量分布、窒素含有量を所望の範囲に容易に調整することができる。
- [0150] 反応温度は、50ー250℃とすることが好ましく、80ー170℃とすることがより好ましい。50℃未満では、反応が不十分となり、分子量が上がらず、成形性、耐熱性、耐水

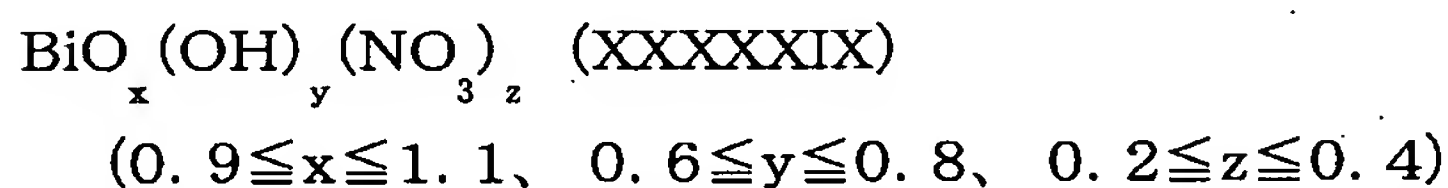
性、難燃性、強度等が低下するという傾向があり、250℃を超えると合成する際に、生産設備的に不利となる傾向がある。

- [0151] 反応時間は、1〜30時間程度とするのが好ましい。
- [0152] また、必要に応じてトリメチルアミン、トリエチルアミン等のアミン系触媒、蓚酸等の酸触媒を、フェノール誘導体1モルに対して、0.00001〜0.01モル程度使用してもよい。
- [0153] また、反応系のpHは、1〜10程度とするのが好ましい。
- [0154] フェノール誘導体とアルデヒド基を有する化合物との重縮合物(フェノール樹脂)と、トリアジン誘導体及びアルデヒド基を有する化合物との反応の後、未反応のフェノール誘導体、アルデヒド基を有する化合物、水等を加熱減圧下に除去することができる。その条件は、温度が80〜180℃、圧力が100mmHg以下、望ましくは60mmHg以下、時間が0.5〜10時間とすることが好ましい。
- [0155] また、本発明では必要に応じて下記組成式(XXXXIX)で表される化合物(G)及び/又は下記組成式(XXXXXIX)で表される化合物(H)をIC等の半導体素子の耐湿性及び高温放置特性を向上させる観点から含有することができる。

(化40)



(化41)



なお、上記式(XXXXIX)の化合物は市販品として協和化学工業株式会社製商品名DHT-4Aとして入手可能である。また、上記式(XXXXXIX)の化合物は市販品として東亜合成株式会社製商品名IXE500として入手可能である。

- [0156] また必要に応じてその他の陰イオン交換体を添加することもできる。陰イオン交換体としては特に制限はなく、従来公知のものを用いることができる。たとえば、マグネシウム、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、アンチモン等から選ばれる元素の含水酸化物等が挙げられ、これらを単独又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

- [0157] さらに、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には、その他の添加剤として、高級脂肪酸、高級脂肪酸金属塩、エステル系ワックス、ポリオレフィン系ワックス、ポリエチレン、酸化ポリエチレン等の離型剤、カーボンブラック等の着色剤、シリコンオイルやシリコンゴム粉末等の応力緩和剤などを必要に応じて配合することができる。
- [0158] 本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料は、難燃性の観点から(A)エポキシ樹脂と(B)硬化剤を予め溶融混合して用いることが好ましい。溶融混合する方法は特に制限は無いが、両者あるいは一方が溶融する温度以上に加熱して、攪拌し、均一になるまで混合する。この際、ゲル化しないよう、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ)、FT-IR等を使用して反応性を確認し、最適な条件を設定することが好ましい。(A)エポキシ樹脂として上記一般式(I)の化合物を、(B)硬化剤として上記一般式(II)の化合物を使用する際は80〜120℃、好ましくは90〜120℃で10〜60分、好ましくは20〜40分攪拌溶融混合することが好ましい。
- [0159] 本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料は、各種原材料を均一に分散混合できるのであれば、いかなる手法を用いても調製できるが、一般的な手法として、所定の配合量の原材料をミキサー等によって十分混合した後、ミキシングロール、押出機、らいかい機、プラネタリミキサ等によって混合又は溶融混練した後、冷却し、必要に応じて脱泡、粉碎する方法等を挙げることができる。また、必要に応じて成形条件に合うような寸法及び質量でタブレット化してもよい。
- [0160] 本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料を封止材として用いて、半導体装置等の電子部品装置を封止する方法としては、低圧トランスファ成形法が最も一般的であるが、インジェクション成形法、圧縮成形法等も挙げられる。ディスペンス方式、注型方式、印刷方式等を用いてもよい。
- [0161] 本発明で得られる封止用エポキシ樹脂成形材料により封止した素子を備えた本発明の電子部品装置としては、リードフレーム、配線済みのテープキャリア、配線板、ガラス、シリコンウエハ等の支持部材や実装基板に、半導体チップ、トランジスタ、ダイオード、サイリスタ等の能動素子、コンデンサ、抵抗体、コイル等の受動素子等の素子を搭載し、必要な部分を本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料で封止した、電子

部品装置等が挙げられる。

- [0162] ここで、実装基板としては特に制限するものではなく、たとえば、有機基板、有機フィルム、セラミック基板、ガラス基板等のインターポーザ基板、液晶用ガラス基板、MCM(Multi Chip Module)用基板、ハイブリッドIC用基板等が挙げられる。
- [0163] このような素子を備えた電子部品装置としては、たとえば半導体装置が挙げられ、具体的には、リードフレーム(アイランド、タブ)上に半導体チップ等の素子を固定し、ボンディングパッド等の素子の端子部とリード部をワイヤボンディングやバンプで接続した後、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料を用いてトランスファ成形などにより封止してなる、DIP(Dual Inline Package)、PLCC(Plastic Leaded Chip Carrier)、QFP(Quad Flat Package)、SOP(Small Outline Package)、SOJ(Small Outline J-lead package)、TSOP(Thin Small Outline Package)、TQFP(Thin Quad Flat Package)等の樹脂封止型IC、テープキャリアにリードボンディングした半導体チップを、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料で封止したTCP(Tape Carrier Package)、配線板やガラス上に形成した配線に、ワイヤボンディング、フリップチップボンディング、はんだ等で接続した半導体チップを、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料で封止したCOB(Chip On Board)、COG(Chip On Glass)等のベアチップ実装した半導体装置、配線板やガラス上に形成した配線に、ワイヤボンディング、フリップチップボンディング、はんだ等で接続した半導体チップ、トランジスタ、ダイオード、サイリスタ等の能動素子及び／又はコンデンサ、抵抗体、コイル等の受動素子を、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料で封止したハイブリッドIC、MCM(Multi Chip Module)マザーボード接続用の端子を形成したインターポーザ基板に半導体チップを搭載し、バンプまたはワイヤボンディングにより半導体チップとインターポーザ基板に形成された配線を接続した後、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料で半導体チップ搭載側を封止したBGA(Ball Grid Array)、CSP(Chip Size Package)、MCP(Multi Chip Package)などが挙げられる。また、これらの半導体装置は、実装基板上に素子が2個以上重なった形で搭載されたスタックド(積層)型パッケージであっても、2個以上の素子を一度に封止用エポキシ樹脂成形材料で封止した一括モールド型パッケージであっても

よい。中でも本封止用エポキシ樹脂成形材料は含有する充填剤量を極端に多くしなくても高い難燃性が発現し、流動性に優れるという特徴の観点からはBGA、特には一括モールド型BGAに好適に用いることができる。

[0164] (実施例)

次に実施例により本発明を説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

(実施例1〜31、比較例1〜14)

エポキシ樹脂として、エポキシ当量180、融点105℃の上記一般式(IV)で示されるエポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン株式会社製商品名エピコートYL-7172、エポキシ樹脂1)、エポキシ当量273、軟化点58℃のビフェニレン型エポキシ樹脂(日本化薬株式会社製商品名NC-3000、エポキシ樹脂2)、エポキシ当量196、融点106℃のビフェニル型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン株式会社製商品名エピコートYX-4000H、エポキシ樹脂3)、エポキシ当量245、融点110℃の硫黄原子含有エポキシ樹脂(東都化成株式会社製商品名YSLV-120TE、エポキシ樹脂4)及びエポキシ当量195、軟化点65℃の α -クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(住友化学工業株式会社製商品名ESCN-190、エポキシ樹脂5)を用意した。

[0165] 硬化剤として軟化点70℃、水酸基当量175のフェノール・アラルキル樹脂(三井化学株式会社製商品名ミレックスXLC-3L、硬化剤1)、軟化点80℃、水酸基当量199のビフェニレン型フェノール樹脂(明和化成株式会社製商品名MEH-7851、硬化剤2)、水酸基当量182、軟化点67℃の β -ナフトール・アラルキル樹脂(新日鐵化学株式会社製商品名SN-170、硬化剤3)、水酸基当量199、軟化点78℃のアセナフチレン含有 β -ナフトール・アラルキル樹脂(新日鐵化学株式会社製商品名SN-170AR-10、硬化剤4)及び軟化点80℃、水酸基当量106のフェノールノボラック樹脂(明和化成株式会社製商品名H-1、硬化剤5)を用意した。

[0166] 硬化促進剤としてトリフェニルホスフィン(硬化促進剤1)、トリフェニルホスフィンと1,4-ベンゾキノンの付加物(硬化促進剤2)、1,8-ジアザビスクロ[5.4.0]ウンデセン-7(硬化促進剤3)を用意した。

[0167] カップリング剤として γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(エポキシシラン)、2

級アミノ基を含有するシランカップリング剤(γ-アミノプロピルトリメトキシシラン(ア
ニリノシラン)、難燃剤として芳香族縮合リン酸エステル(大八化学工業株式会社製商
品名PX-200)、トリフェニルホスフィンオキサイド、シクロホスファゼン(大塚化学株式
会社製商品名SPE-100)、水酸化マグネシウム・水酸化亜鉛固溶体複合金属水酸
化物(タテホ化学工業株式会社製商品名エコーマグZ-10)、モリブデン酸亜鉛(Sh
erwin-Williams社製商品名KEMGARD911B)、ホウ酸亜鉛(水澤化学工業株式
会社製商品名FRZ-500C)、三酸化アンチモン及びエポキシ当量397、軟化点69
℃、臭素含量49質量%のビスフェノールA型ブROM化エポキシ樹脂(東都化成株式
会社製商品名YDB-400)、無機充填剤として平均粒径14.5 μm、比表面積2.8
m²/gの球状溶融シリカを用意した。

[0168] その他の添加剤としてカルナバワックス(クラリアント社製)及びカーボンブラック(三
菱化学株式会社製商品名MA-100)、ケイ素含有重合体(東レ・ダウコーニング・シ
リコーン株式会社製商品名AY42-119)、下記合成例で作製したフェノール性水酸
基を有する化合物/トリアジン誘導体/アルデヒド基を有する化合物の共縮重合体、
ハイドロタルサイト(協和化学工業株式会社製商品名DHT-4A)及びビスマス化合
物(東亜合成株式会社製商品名IXE500)を用意した。

[0169] これらをそれぞれ表1～表6に示す質量部で配合し、混練温度80℃、混練時間10
分の条件でロール混練を行い、実施例1～31、比較例1～14を作製した。なお、実
施例18の混融物1及び実施例28、29のメラミン変性フェノール樹脂は下記のように
して作製した。

<混融物1の作製>

攪拌棒、温度計、窒素導入管及び冷却管を備えた500mLのセパラブルフラスコに
上記YL-7172(エポキシ樹脂1)を150g、上記XLC-3L(硬化剤1)を146g加え、
オイルバスにて130℃に加熱し、混合した。混合物が溶融した後、30分間攪拌し、混
融物をバット上に取り出して混融物1を得た。

<フェノール性水酸基を有する化合物/トリアジン誘導体/アルデヒド基を有する化合
物の共縮重合体(メラミン変性フェノール樹脂)の合成>

攪拌機、還流冷却器及び温度計の付いたフラスコにフェノール94g(1モル)、37%

ホルマリン水32.4g(0.4モル)を入れ、10%蔞酸を用い、pHを2に調整後、還流脱水させながら120℃まで8時間で昇温させ、次いで120℃で6時間反応させた。その後、120℃にて60mmHgの減圧下で未反応フェノール、未反応ホルムアルデヒド及び水を除去し、フェノール樹脂21.7gを得た。更にメラミン8.0g(0.064モル)、37%ホルマリン水24.3g(0.3モル)を入れ、100℃で8時間反応させて共縮重合体を得た。その後、140℃にて60mmHgの減圧下で未反応フェノール、未反応アルデヒド及び水を除去した。精製した共縮重合体の量は35.6gであった。

[0170] [表1]

表 1

配合成分	実施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
エポキシ樹脂 1	100	100	100	100	100	100	100	100
エポキシ樹脂 2								
エポキシ樹脂 3								
エポキシ樹脂 4								
エポキシ樹脂 5								
臭素化エポキシ樹脂								
硬化剤 1	97	97	97	97	97	97	97	97
硬化剤 2								
硬化剤 3								
硬化剤 4								
硬化剤 5								
混融物 1								
硬化促進剤 1	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0		
硬化促進剤 2							2.5	
硬化促進剤 3								2.0
リン酸エステル								
トリフェニルスフィンオキサイド								
シクロホスファゼン								
複合金属水酸化物								
モリブデン酸亜鉛								
ホウ酸亜鉛								
三酸化アンチモン								
エポキシシラン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		1.0	1.0
アニリノシラン						1.0		
カルナバワックス	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
カーボンブラック	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
溶融シリカ	302	470	1155	1754	3892	1155	1158	1155
充填剤量(質量%)	60	70	85	90	95	85	85	85

[0171] [表2]

表 2

配合成分	実施例							
	9	10	11	12	13	14	15	16
エポキシ樹脂 1	100	100	100	100	50	20	50	50
エポキシ樹脂 2					50	70		
エポキシ樹脂 3							50	
エポキシ樹脂 4								50
エポキシ樹脂 5								
臭素化エポキシ樹脂								
硬化剤 1					81	64	93	84
硬化剤 2	111							
硬化剤 3		101						
硬化剤 4			111					
硬化剤 5				59				
混融物 1								
硬化促進剤 1	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
硬化促進剤 2								
硬化促進剤 3								
リン酸エステル								
トリフェニルスフィンオキサイド								
シクロホスファゼン								
複合金属水酸化物								
モリブデン酸亜鉛								
ホウ酸亜鉛								
三酸化アンチモン								
エポキシシラン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
アニリノシラン								
カルナバワックス	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
カーボンブラック	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
溶融シリカ	1230	1177	1230	939	1061	913	1132	1082
充填剤量(質量%)	85	85	85	85	85	85	85	85

[0172] [表3]

表 3

配合成分	実施例							
	17	18	19	20	21	22	23	24
エポキシ樹脂 1	50		100	100	100	100	100	100
エポキシ樹脂 2								
エポキシ樹脂 3								
エポキシ樹脂 4								
エポキシ樹脂 5	50							
臭素化エポキシ樹脂								
硬化剤 1	93		97	97	97	97	97	97
硬化剤 2								
硬化剤 3								
硬化剤 4								
硬化剤 5								
混融物 1		197						
硬化促進剤 1	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
硬化促進剤 2								
硬化促進剤 3								
リン酸エステル			10					
トリフェニルスフィンオキサイド				10				
シクロホスファゼン					10			
複合金属水酸化物						50		
モリブデン酸亜鉛							5	
ホウ酸亜鉛								10
三酸化アンチモン								
エポキシシラン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
アニリノシラン								
カルナバワックス	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
カーボンブラック	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
溶融シリカ	1134	1154	317	317	317	257	302	302
充填剤量(質量%)	85	85	60	60	60	60	60	60

[0173] [表4]

表 4

配合成分	比較例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
エポキシ樹脂 1	100	100	100	100	100	100	100	100
エポキシ樹脂 2								
エポキシ樹脂 3								
エポキシ樹脂 4								
エポキシ樹脂 5								
臭素化エポキシ樹脂								
硬化剤 1	73	73	73	73	73	64	89	71
硬化剤 2								
硬化剤 3								
硬化剤 4								
硬化剤 5								
混融物 1								
硬化促進剤 1	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
硬化促進剤 2								
硬化促進剤 3								
リン酸エステル トリフェニルホスフィンオキサイド シクロホスファゼン 複合金属水酸化物 モリブデン酸亜鉛 ホウ酸亜鉛 三酸化アンチモン								
エポキシシラン アニリノシラン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
カルナバワックス	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
カーボンブラック	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
溶融シリカ	267	415	1018	1545	3430	968	1110	1009
充填剤量(質量%)	60	70	85	90	95	85	85	85

[0174] [表5]

表 5

配合成分	比較例					
	9	10	11	12	13	14
エポキシ樹脂 1	100	100	100	100	100	85
エポキシ樹脂 2						
エポキシ樹脂 3						
エポキシ樹脂 4						
エポキシ樹脂 5						
臭素化エポキシ樹脂						
硬化剤 1	90	89	89	89	89	83
硬化剤 2						
硬化剤 3						
硬化剤 4						
硬化剤 5						
混融物 1						
硬化促進剤 1	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
硬化促進剤 2						
硬化促進剤 3						
リン酸エステル		30	30	30	100	10
トリフェニルスフィンオキサイド						
シクロホスファゼン						
複合金属水酸化物						
モリブデン酸亜鉛						
ホウ酸亜鉛						
三酸化アンチモン						
エポキシシラン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
アニリノシラン						
カルナバワックス	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
カーボンブラック	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
溶融シリカ	1113	1279	1279	1279	992	1070
充填剤量(質量%)	85	85	85	85	85	85

[0175] [表6]

表 6

配合成分	実施例						
	25	26	27	28	29	30	31
エポキシ樹脂 1	100	100	100	100	100	100	100
エポキシ樹脂 2							
エポキシ樹脂 3							
エポキシ樹脂 4							
エポキシ樹脂 5							
臭素化エポキシ樹脂							
硬化剤 1	97	97	97	82	82	97	97
硬化剤 2							
硬化剤 3							
硬化剤 4							
硬化剤 5							
混融物 1							
硬化促進剤 1	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
硬化促進剤 2							
硬化促進剤 3							
リン酸エステル トリフェニルホスフィンオキサイド シクロホスファゼン 複合金属水酸化物 モリブデン酸亜鉛 ホウ酸亜鉛 三酸化アンチモン							
ハイドロタルサイト ビスマス化合物						3.0	3.0
ケイ素含有重合物 メラミン変性フェノール樹脂	10.0	20.0	30.0	10.0	20.0 10.0		
エポキシシラン アニリノシラン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
カルナバワックス	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
カーボンブラック	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
溶融シリカ	1211	1268	1324	1125	1238	1155	1155
充填剤量(質量%)	85	85	85	85	85	85	85

[0176] 作製した実施例1～31、比較例1～14の封止用エポキシ樹脂成形材料の特性を、次の各試験により求めた。結果を表7～表12に示す。

(1) スパイラルフロー

EMMI-1-66に準じたスパイラルフロー測定用金型を用いて、封止用エポキシ樹脂成形材料をトランスファ成形機により、金型温度180℃、成形圧力6.9MPa、硬化時間90秒の条件で成形し、流動距離(cm)を求めた。

(2) 熱時硬度

封止用エポキシ樹脂成形材料を上記(1)の成形条件で直径50mm×厚さ3mmの円板に成形し、成形後直ちにショアD型硬度計を用いて測定した。

(3) 難燃性

厚さ1/16インチの試験片を成形する金型を用いて、封止用エポキシ樹脂成形材料を上記(1)の成形条件で成形して、さらに180℃で5時間後硬化を行い、UL-94試験法に従って難燃性を評価した。

(4) 耐リフロー性

8mm×10mm×0.4mmのシリコンチップを搭載した外形寸法20mm×14mm×2mmの80ピンフラットパッケージ(QFP)(リードフレーム材質:銅合金、リード先端銀メッキ処理品)を、封止用エポキシ樹脂成形材料を用いて上記(3)の条件で成形、後硬化して作製し、85℃、85%RHの条件で加湿して所定時間毎に240℃、10秒の条件でリフロー処理を行い、クラックの有無を観察し、試験パッケージ数(5個)に対するクラック発生パッケージ数で評価した。

(5) 耐湿性

5μm厚の酸化膜上に線幅10μm、厚さ1μmのアルミ配線を施した6mm×6mm×0.4mmのテスト用シリコンチップを搭載した外形寸法20mm×14mm×2.7mmの80ピンフラットパッケージ(QFP)を、封止用エポキシ樹脂成形材料を用いて上記(3)の条件で成形、後硬化して作製し、前処理を行った後、加湿して所定時間毎にアルミ配線腐食による断線不良を調べ、試験パッケージ数(10個)に対する不良パッケージ数で評価した。

なお、前処理は85℃、85%RH、72時間の条件でフラットパッケージを加湿後、215℃、90秒間のベーパーフェーズリフロー処理を行った。その後の加湿は0.2MPa、121℃の条件で行った。

[0177] (6) 高温放置特性

5μm厚の酸化膜上に線幅10μm、厚さ1μmのアルミ配線を施した5mm×9mm×0.4mmのテスト用シリコンチップを、部分銀メッキを施した42アロイのリードフレーム上に銀ペーストを用いて搭載し、サーモニック型ワイヤボンダにより、200℃でチップのボンディングパッドとインナリードをAu線にて接続した16ピン型DIP(Dual Inli

ne Package)を、封止用エポキシ樹脂成形材料を用いて上記(3)の条件で成形、後硬化して作製して、200℃の高温槽中に保管し、所定時間毎に取り出して導通試験を行い、試験パッケージ数(10個)に対する導通不良パッケージ数で、高温放置特性を評価した。

(7) 成形収縮率

長さ127mm×厚さ6.4mm×幅12.7mmの板状に成形できる試験片作成用金型を使用し、本金型を180℃に加熱した。金型が180℃になった事を確認した後、金型みぞの長さ方向の左右端の寸法をノギスにより0.01mmまで正確に測り記録した。この金型により、試験片を上記(1)成形条件にて成形後直ちに取出し、室温まで自然冷却した。その後、試験片の長さ方向の左右端の寸法をノギスにより0.01mmまで正確に測り記録し、次の式によって、成形収縮率を算出した。

$$\text{成形収縮率(\%)} = 100 \times ((D1-d1)/D1 + (D2-d2)/D2) / 2$$

(ここで、d1及びd2は試験片の長さ方向の左右端の長さ(mm)、D1及びD2は180℃で測定したd1及びd2に対応する金型のみぞの長さ(mm))

[0178] (8) 金線流れ性

・一括モールド型(MAP型)BGAの作製

縦60mm×横90mm×厚さ0.4mmの絶縁ベース基材(ガラス布-エポキシ樹脂積層板、日立化成工業株式会社製、商品名E-679)に、ダイボンドフィルム(日立化成工業株式会社製商品名DF-400)を裏面に貼付した、チップサイズ8.0mm×8.0mm×0.3mm厚(面積64mm²)、パッドピッチ80μmの半導体チップを縦に4個、横に6個、計24個を配置し、圧着温度200℃、荷重1.96N、圧着時間10秒の条件で圧着し、さらに180℃で1時間ベークを行った後、直径30μm、長さ2mmの金ワイヤでワイヤボンディングし、次に封止用エポキシ樹脂成形材料を用いて、半導体チップ搭載面を縦53mm×横83mm×厚さ0.8mmの寸法に上記(1)条件でトランスファ成形し、パッケージ厚1.2mmの半導体装置(一括モールド型(MAP型)BGA)を作製した。

・金線流れ性の測定

ソフトX線測定装置(ソフテックス社製PRO-TEST 100型)を用いて、電圧100kV、

電流1.5mAの条件で、半導体装置の透視観察を行ってワイヤ変形量を求め、ワイヤ流れを評価した。観察はチップ面に対し垂直方向から行い、ワイヤボンディングの最短距離L及びワイヤの最大変位量Xを測定し、 $X/L \times 100$ をワイヤ変形量(%)とした。

(9) 反り性

上記(8)で作製したのと同型のMAP型BGAを、上記(3)の条件で封止用エポキシ樹脂成形材料を用いて成形した後、非接触形状測定機(ソニー・プレシジョン・テクノロジー株式会社製YP10-10G1(J1))を用いて、パッケージ端部と最大変形部との差(mm)を測定し、反り性を評価した。

[0179] [表7]

表7

特性		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
難燃性 総残炎時間 (s)		38	18	7	15	29	5	8	16
	判定	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
スパイラルフロー (cm)		168	142	130	118	95	138	135	124
熱時硬度 (ShoreD)		61	68	72	75	79	76	74	63
耐リフロー性	48h	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
	72h	5/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
	96h	5/5	3/5	0/5	0/5	0/5	1/5	0/5	2/5
	168h	5/5	5/5	3/5	1/5	0/5	5/5	2/5	5/5
耐湿性	100h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	500h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	1000h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	1500h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	2000h	2/10	2/10	1/10	0/10	0/10	4/10	0/10	5/10
	3000h	8/10	5/10	5/10	5/10	4/10	8/10	4/10	10/10
高温放置特性	500h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	1000h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	1500h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	2000h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
成形収縮率 (%)		-	-	0.3	0.2	0.1	0.3	0.3	0.4
金線流れ (%)		-	-	1.5	2.1	2.7	1.2	1.0	1.8
反り (mm)		-	-	0.3	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4

[0180] [表8]

表 8

特性		実施例							
		9	10	11	12	13	14	15	16
難燃性 総残炎時間 (s)		44	25	14	48	28	46	35	43
	判定	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
スパイラルフロー (cm)		141	116	110	97	112	99	131	132
熱時硬度 (ShoreD)		63	75	74	81	75	78	70	68
耐リフロー性	48h	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
	72h	0/5	0/5	0/5	5/5	0/5	0/5	0/5	0/5
	96h	0/5	0/5	0/5	5/5	2/5	5/5	0/5	0/5
	168h	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	0/5
耐湿性	100h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	500h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	1000h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	1500h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	2000h	3/10	2/10	2/10	1/10	1/10	1/10	1/10	2/10
	3000h	7/10	3/10	4/10	4/10	7/10	5/10	6/10	7/10
高温放置特性	500h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	1000h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	1500h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	2000h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
成形収縮率 (%)		0.5	0.4	0.3	0.3	0.4	0.7	0.5	0.5
金線流れ (%)		1.4	1.7	1.8	2.5	1.9	2.8	1.6	1.7
反り (mm)		0.4	0.4	0.4	0.3	0.5	0.6	0.4	0.4

[0181] [表9]

表9

特性	実施例							
	17	18	19	20	21	22	23	24
難燃性 総残炎時間 (s)	50	5	12	15	20	14	33	30
判定	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
スパイラルフロー (cm)	95	125	180	176	181	103	122	111
熱時硬度 (ShoreD)	80	75	58	60	55	74	73	70
耐リフロー性	48h	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
	72h	3/5	0/5	3/5	4/5	3/5	0/5	0/5
	96h	5/5	0/5	5/5	5/5	5/5	2/5	5/5
	168h	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5
耐湿性	100h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	500h	0/10	0/10	0/10	0/10	2/10	0/10	0/10
	1000h	0/10	0/10	2/10	0/10	5/10	0/10	0/10
	1500h	0/10	0/10	7/10	5/10	8/10	0/10	2/10
	2000h	1/10	1/10	8/10	7/10	8/10	0/10	3/10
	3000h	3/10	4/10	10/10	10/10	9/10	3/10	9/10
高温放置特性	500h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	1000h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	1500h	0/10	0/10	0/10	0/10	1/10	0/10	0/10
	2000h	0/10	0/10	3/10	2/10	3/10	0/10	0/10
成形収縮率 (%)	0.4	0.3	—	—	—	—	—	—
金線流れ (%)	3.0	1.2	—	—	—	—	—	—
反り (mm)	0.5	0.3	—	—	—	—	—	—

[0182] [表10]

表 10

特性		比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
難燃性 総残炎時間 (s)		127	76	55	51	52	68	155	173
	判定	規格外	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	規格外	規格外
スパイラルフロー (cm)		133	114	104	94	76	99	133	135
熱時硬度 (ShoreD)		65	70	75	80	82	79	73	70
耐リフロー性	48h	2/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
	72h	5/5	2/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
	96h	5/5	5/5	1/5	0/5	0/5	5/5	0/5	0/5
	168h	5/5	5/5	5/5	5/5	0/5	5/5	5/5	0/5
耐湿性	100h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	500h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	1000h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	1500h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	2000h	1/10	2/10	1/10	0/10	0/10	1/10	2/10	2/10
	3000h	8/10	4/10	3/10	5/10	3/10	3/10	7/10	8/10
高温放置特性	500h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	1000h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	1500h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	2000h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
成形収縮率 (%)		—	—	0.5	—	—	0.4	0.6	0.7
金線流れ (%)		—	—	4.1	—	—	4.5	2.0	2.2
反り (mm)		—	—	0.6	—	—	0.6	0.7	0.8

[0183] [表11]

表 1 1

特性		比較例					
		9	10	11	12	13	14
難燃性	総残炎時間 (s)	クランプ	37	30	40	22	5
	判定	規格外	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
スパイラルフロー (cm)		82	182	173	181	73	128
熱時硬度 (ShoreD)		85	59	61	54	70	73
耐リフロー性	48h	5/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
	72h	5/5	4/5	5/5	5/5	1/5	0/5
	96h	5/5	5/5	5/5	5/5	2/5	0/5
	168h	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	2/5
耐湿性	100h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	500h	0/10	0/10	0/10	4/10	0/10	0/10
	1000h	0/10	5/10	2/10	8/10	0/10	0/10
	1500h	0/10	10/10	7/10	10/10	0/10	0/10
	2000h	1/10	10/10	8/10	10/10	0/10	1/10
	3000h	2/10	10/10	9/10	10/10	5/10	3/10
高温放置特性	500h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	3/10
	1000h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	10/10
	1500h	0/10	0/10	0/10	3/10	0/10	10/10
	2000h	0/10	5/10	5/10	7/10	0/10	10/10
成形収縮率 (%)		0.4	0.8	0.7	0.9	1.1	0.7
金線流れ (%)		5.6	2.3	2.7	2.8	6.7	2.5
反り (mm)		0.6	1.2	1.1	1.2	2.3	0.7

[0184] [表12]

表 1 2

特性	実施例						
	25	26	27	28	29	30	31
難燃性 総残炎時間 (s)	7	10	11	5	6	6	6
判定	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
スパイラルフロー (cm)	135	141	148	126	131	131	131
熱時硬度 (ShoreD)	72	70	68	75	73	73	73
耐リフロー性 48h	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
72h	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
96h	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
168h	3/5	3/5	5/5	1/5	0/5	0/5	0/5
耐湿性 100h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
500h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
1000h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
1500h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
2000h	1/10	2/10	2/10	3/10	5/10	0/10	0/10
3000h	6/10	5/10	7/10	10/10	10/10	0/10	0/10
高温放置特性 500h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
1000h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
1500h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
2000h	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
成形収縮率 (%)	0.2	0.1	0.1	0.3	0.2	0.3	0.3
金線流れ (%)	1.4	1.4	1.5	1.6	1.5	1.7	1.6
反り (mm)	0.2	0.1	0.0	0.3	0.1	0.3	0.3

[0185] 本発明の上記一般式(I)で示されるエポキシ樹脂を配合せず、また難燃剤も使用していない比較例1〜9は全て難燃性に劣っており、UL-94 V-0を達成していない。

[0186] また上記一般式(I)で示されるエポキシ樹脂を配合せず、各種難燃剤を配合した比較例10〜14の内、比較例10〜12は耐湿性が劣っている。また比較例13は流動性に劣り、金線流れも劣っている。さらに比較例14はV-0を達成しているものの、高温放置特性が劣っている。

[0187] これに対し、上記一般式(I)で示されるエポキシ樹脂を含んだ実施例1〜31は全てUL-94 V-0を達成し、難燃性が良好で、また成形性も良好である。さらには実施例2〜11、13〜16、18及び22〜31は耐リフロー性に優れ、実施例1〜20及び22

ー31は耐湿性及び高温放置に優れるといった信頼性にも優れている。また実施例25ー27及び29は成形収縮性に優れ、反りが小さく、実施例30、31は特に耐湿性に優れている。

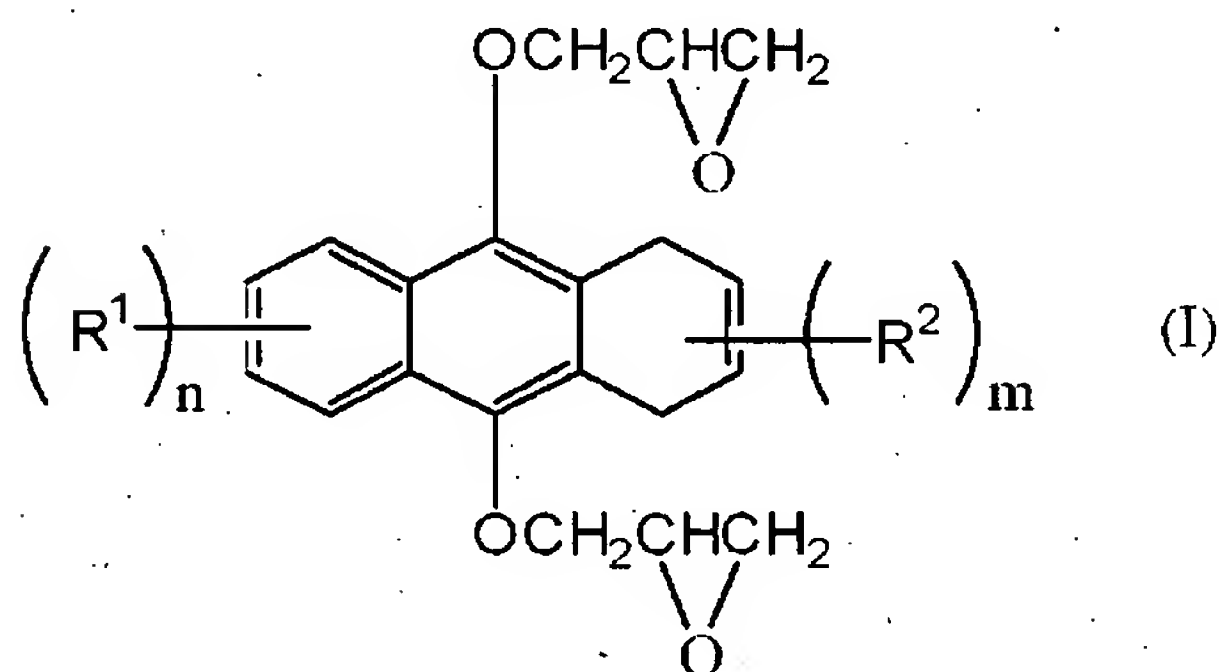
産業上の利用の可能性

[0188] 本発明による封止用エポキシ樹脂成形材料は難燃性が良好な電子部品装置等の製品を得ることができ、その工業的価値は大である。

請求の範囲

- [1] (A)エポキシ樹脂、(B)硬化剤を含有し、(A)エポキシ樹脂が下記一般式(I)で示される化合物を含有する封止用エポキシ樹脂成形材料。

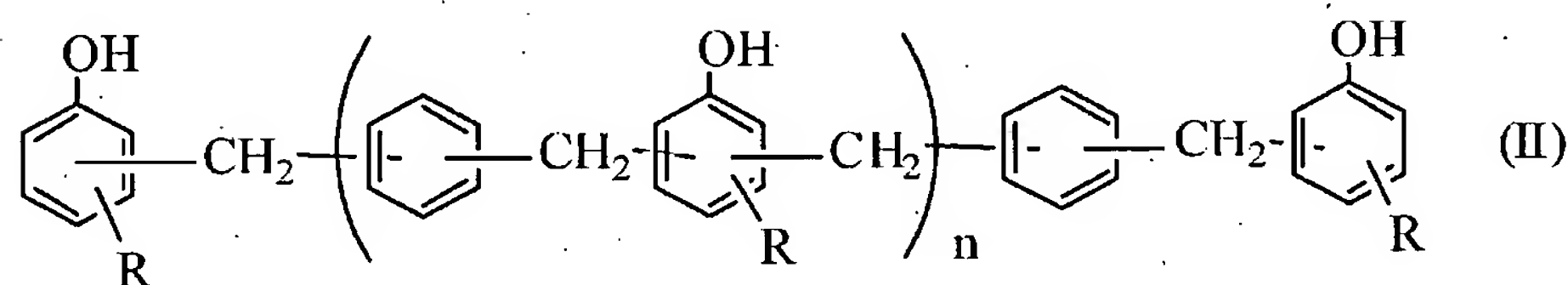
[化1]



(一般式(I)中の R^1 は、置換又は非置換の炭素数1～12の炭化水素基及び置換又は非置換の炭素数1～12のアルコキシ基から選ばれ、全てが同一でも異なってもよい。 n は0～4の整数を示す。また R^2 は、置換又は非置換の炭素数1～12の炭化水素基及び置換又は非置換の炭素数1～12のアルコキシ基から選ばれ、全てが同一でも異なってもよい。 m は0～6の整数を示す。)

- [2] (B)硬化剤が下記一般式(II)で示される化合物を含有する請求の範囲第1項記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

[化2]

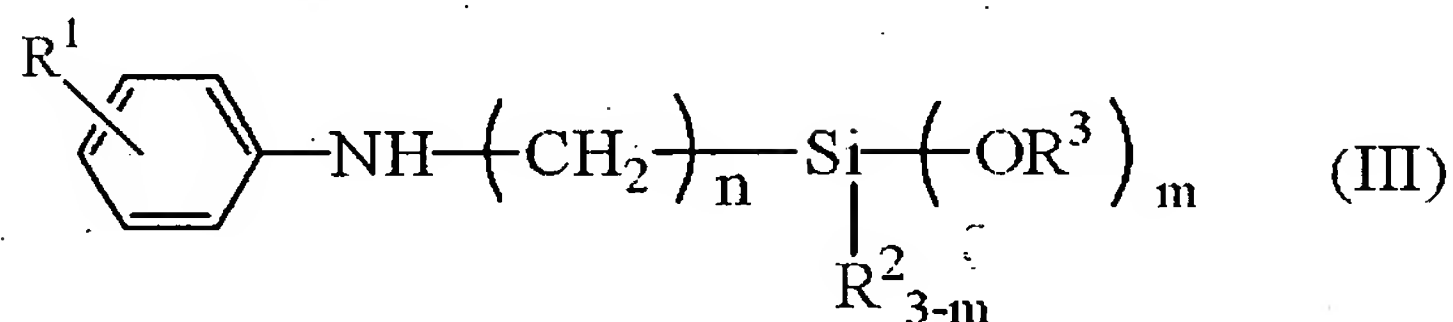


(ここで、 R は水素原子及び炭素数1～10の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、 n は0～10の整数を示す。)

- [3] さらに(C)硬化促進剤を含有する請求の範囲第1項又は第2項いずれか記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- [4] (C)硬化促進剤がトリフェニルホスフィンである請求の範囲第3項記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

- [5] (C)硬化促進剤が第三ホスフィン化合物とキノン化合物との付加物である請求の範囲第3項記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- [6] さらに(D)無機充填剤を含有する請求の範囲第1項～第5項いずれか記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- [7] (D)無機充填剤の含有量が封止用エポキシ樹脂成形材料に対して60～95質量%である請求の範囲第6項記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- [8] (D)無機充填剤の含有量が封止用エポキシ樹脂成形材料に対して70～90質量%である請求の範囲第6項又は第7項いずれか記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- [9] さらに(E)カップリング剤を含有する請求の範囲第1項～第8項いずれか記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- [10] (E)カップリング剤が2級アミノ基を有するシランカップリング剤を含有する請求の範囲第9項記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- [11] 2級アミノ基を有するシランカップリング剤が下記一般式(III)で示される化合物を含有する請求の範囲第10項記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

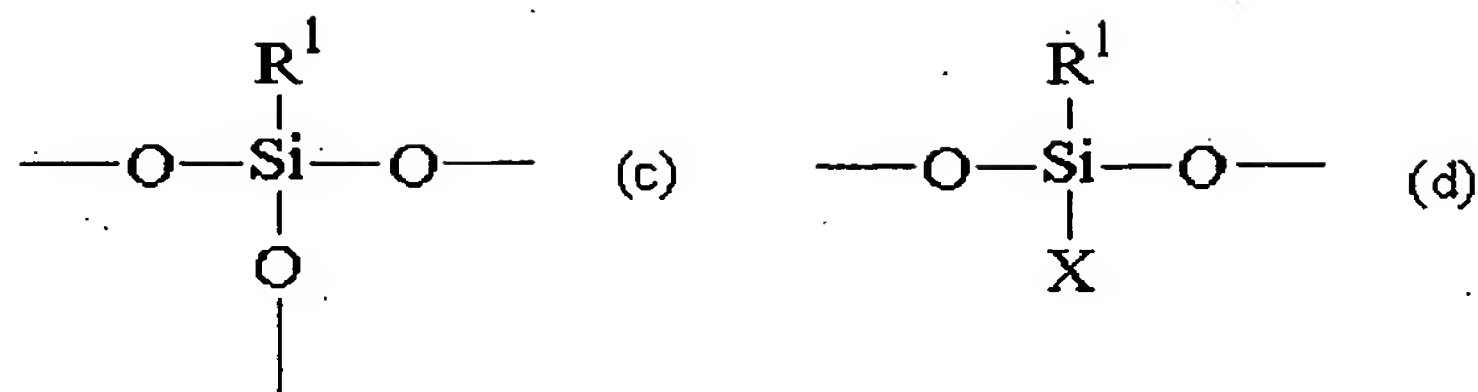
[化3]



(ここで、 R^1 は水素原子、炭素数1～6のアルキル基及び炭素数1～2のアルコキシ基から選ばれ、 R^2 は炭素数1～6のアルキル基及びフェニル基から選ばれ、 R^3 はメチル基又はエチル基を示し、 n は1～6の整数を示し、 m は1～3の整数を示す。)

- [12] (A)エポキシ樹脂、(B)硬化剤を予め熔融混合する請求の範囲第1項～第11項いずれか記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- [13] さらに(F)下記の結合(c)及び(d)を有し、末端が R^1 、水酸基及びアルコキシ基から選ばれた官能基であり、エポキシ当量が500～4000であるケイ素含有重合物を含有する請求の範囲第1項～第12項いずれか記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

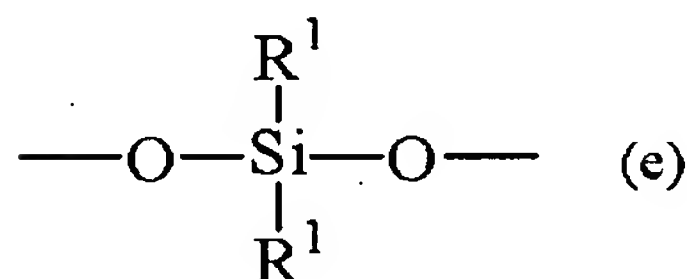
[化4]



(ここで、 R^1 は炭素数1～12の置換または非置換の1価の炭化水素基から選ばれ、ケイ素含有重合物中の全 R^1 はすべてが同一でも異なってもよい。 X はエポキシ基を含む1価の有機基を示す。)

- [14] (F)ケイ素含有重合物がさらに結合(e)を有する請求の範囲第13項記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

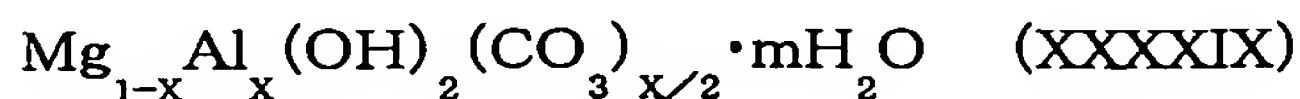
[化5]



(ここで、 R^1 は炭素数1～12の置換または非置換の1価の炭化水素基から選ばれ、ケイ素含有重合物中の全 R^1 はすべてが同一でも異なってもよい。)

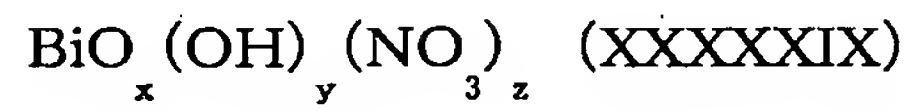
- [15] (F)ケイ素含有重合物の軟化点が40℃以上120℃以下である請求の範囲第13項又は第14項記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- [16] (F)ケイ素含有重合物中の R^1 が置換または非置換のフェニル基及びメチル基の少なくとも一方である請求の範囲第13項～第15項のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- [17] (F)ケイ素含有重合物中の全 R^1 における炭素数1～12の置換または非置換のフェニル基の割合が60モル%～100モル%である請求の範囲第13項～第16項のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- [18] さらに下記組成式(XXXXIX)で表される化合物(G)及び(XXXXIX)で表される化合物(H)の少なくとも一方を含有する請求の範囲第1項～第17項のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

(化6)



($0 < X \leq 0.5$ 、 m は正の数。)

(化7)



($0.9 \leq x \leq 1.1$ 、 $0.6 \leq y \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq z \leq 0.4$)

- [19] 請求の範囲第1項～第18項のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料で封止された素子を備えた電子部品装置。